

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Neue Einblicke in die
Fischer-Tropsch-Synthese
an Cobalt-Modellkatalysatoren:
vom Ultrahochvakuum bis zur
Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie

Martin Ehrensperger

aus

München, Deutschland

2015

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Joost Wintterlin betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, _____

Dissertation eingereicht am 19.06.2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Joost Wintterlin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Sebastian Günther

Mündliche Prüfung am 05.08.2015

"Despite class, color or creed –

*We more like
than we unlike*

*unlike
what you like
to believe"*

- Looptroop -

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Experimenteller Aufbau.....	11
2.1	Cobalt-Modellsysteme	11
2.2	Ultrahochvakuumapparaturen	13
2.2.1	Tiefemperatur-STM-Apparatur	13
2.2.2	Video-STM-Apparatur	17
2.2.3	Hochdruck-STM-Apparatur	18
2.2.4	XPS-Kammer.....	22
2.3	Testreaktor	23
3	Analytische Methoden	27
3.1	STM.....	27
3.2	AES.....	30
3.3	XPS.....	34
3.4	LEED.....	38
3.5	QMS.....	40
3.6	Externe Analytik	42
3.6.1	SEM und EDX.....	42
3.6.2	BET	42
4	Ergebnisse.....	43
4.1	Eigenschaften der Co(0001)-Oberfläche.....	43
4.1.1	Die blanke Co(0001)-Oberfläche.....	43
4.1.1.1	Präparation	43
4.1.1.2	Die saubere Oberfläche	44

4.1.1.3	Typische Restverunreinigungen und Reaktion mit dem Restgas	50
4.1.2	H ₂ S auf Co(0001)	57
4.1.3	O ₂ auf Co(0001)	60
4.1.4	H ₂ auf Co(0001)	78
4.1.5	CO auf Co(0001)	87
4.2	Experimente am Testreaktor	114
4.2.1	Allgemeine Durchführung und Auswertung der Reaktionsexperimente	115
4.2.1.1	Der Flussmodus	116
4.2.1.2	Der Batchmodus	120
4.2.2	Aktivierung der Katalysatoren	123
4.2.3	Deaktivierung der Katalysatoren	129
4.2.4	Variation von Reaktionsparametern	132
4.2.5	Unterstützende Analytik	142
4.2.5.1	XPS	142
4.2.5.2	Temperatur-programmierte CO-Desorption	148
4.2.5.3	BET	152
4.2.5.4	SEM und EDX	154
4.3	Die katalytisch aktive Oberfläche	160
4.3.1	Allgemeine Versuchsdurchführung	160
4.3.2	Umsatzmessungen am Hochdruck-STM	161
4.3.3	<i>In situ</i> -STM der katalytischen Oberfläche unter Reaktionsbedingungen	165
4.3.4	<i>In situ</i> -STM der Katalysatorvergiftung durch Schwefel	180
5	Zusammenfassung	191

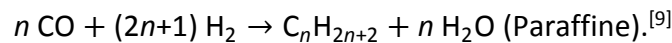
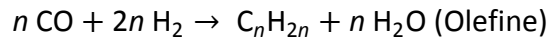
1 EINLEITUNG

Im Jahr 1923 beschrieben Franz Fischer und Hans Tropsch die Bildung von vor allem Sauerstoff-haltigen organischen Verbindungen (Synthol) aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Eisen und Kaliumcarbonat.^[1] 1925 erteilte das Reichspatentamt Fischer und Tropsch ein deutsches Patent für ein „Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege“.^[2] 1926 folgte die Beschreibung der Synthese von Kohlenwasserstoffen (KW) ausgehend von Synthesegas (auch Syngas), einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft.^[3] Das benötigte Synthesegas lässt sich großtechnisch aus Kohle oder Erdgas und, nach aktueller Vorstellung, in zukünftigen Anwendungen auch aus Biomasse gewinnen.^[4, 5]

Heute ist die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) das wohl vielversprechendste Verfahren zur Produktion synthetischer flüssiger Treibstoffe. In das bisher ehrgeizigste Projekt investierte die Firma *Shell* über 18 Milliarden US-Dollar. Seit Ende 2012 erzeugt die Anlage *Pearl GTL* in Katar an Cobalt-Katalysatoren in Spitze 140 000 Barrel Flüssigprodukt pro Tag.^[6] Im GTL-Verfahren (GTL = *Gas To Liquids*) werden gasförmige Edukte zu flüssigen Brennstoffen verarbeitet. Der Name beschreibt den Gesamtprozess, also die Produktion von Synthesegas ausgehend von Methan, die eigentliche FTS und schließlich die Weiterverarbeitung der produzierten Kohlenwasserstoffe.

Die Endlichkeit natürlicher Rohölvorkommen bei stetig steigendem weltweitem Bedarf lässt für die Zukunft Lieferengpässe zusammen mit drastischen Preissteigerungen befürchten. Dies liefert eine Erklärung für das zunehmende Interesse an der FTS. Seit der Ölkrise zu Beginn der 1980er Jahre steigt die Zahl der pro Jahr genehmigten Patente und wissenschaftlichen Veröffentlichungen.^[7] Eine zweite Erklärung für die Bedeutung dieses technischen Prozesses liefert im Umfeld einer zunehmenden gesellschaftlichen Sensibilisierung für Klimawandel und Umweltschutz die Aussicht auf grüne Kraftstoffe ausgehend von Biomasse.

Die Produktverteilung in der FTS hängt stark von dem gewählten Katalysatortyp und den Prozessbedingungen ab.^[8] In den Hauptreaktionen bilden sich ungesättigte (olefinische) oder gesättigte (paraffinische) KW:



Prinzipielle Eignung als Katalysator für die CO-Hydrierung zeigen die Übergangsmetalle der Gruppen 8 – 10 nach absteigender Aktivität: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt.^[10] Wegen des hohen Preises scheidet Ruthenium für die wirtschaftliche Nutzung aus. Nickel tendiert bei hohen Drücken zur Bildung gasförmiger Ni-Carbonyle und produziert bei hohen Temperaturen hauptsächlich Methan.^[11] Anwendung in technischen Anlagen finden daher Eisen- und Cobalt-Katalysatoren.^[8, 12] In der Prozesstechnik sind aufgrund der starken Exothermie der Reaktion ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{“-CH}_2\text{”} + \text{H}_2\text{O} + 165 \text{ kJ/mol}$)^[13] Wärmeabtransport und Temperaturkontrolle ausschlaggebend für das Reaktordesign. Einsatz finden drei unterschiedliche Reaktortypen: Wirbelschicht-, Rohrbündel- und Suspensionsreaktoren.^[13, 14]

Generell unterscheidet man in der FTS zwischen Hochtemperatur- (HTFT) und Tieftemperatur (LTFT)-Prozess (Abbildung 1).^[15, 16]

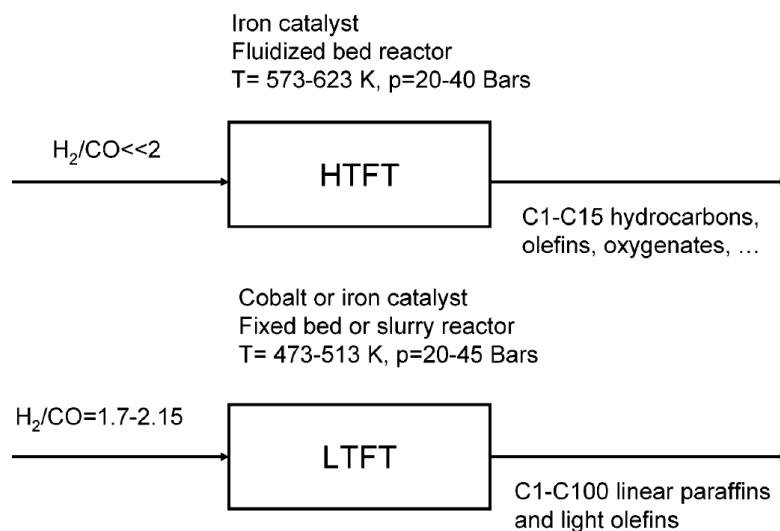


Abbildung 1: Darstellung der Hauptunterschiede zwischen Hochtemperatur- (HTFT) und Tieftemperatur (LTFT)-Prozess in der FTS (aus Khodakov *et al.*^[16]).

Im HTFT-Prozess werden ausschließlich an Eisenkatalysatoren eher kurzkettige (C₁ – C₁₅), ungesättigte KW zur Produktion flüssiger Treibstoffe gewonnen. Aufgrund der hohen Methanselektivität bei hohen Temperaturen werden Cobalt-Katalysatoren hier nicht eingesetzt. Für den LTFT-Prozess eignen sich hingegen sowohl Fe- als auch Co-Katalysatoren. Es werden langkettige (C₁ – C₁₀₀) Paraffine und Wachse, also gesättigte KW, produziert. Diese werden vor allem zu hochwertigen Dieselkraftstoffen weiterverarbeitet. Die meisten neuen Technologien basieren auf dem LTFT-Prozess. Dieser ist besonders geeignet für Synthesegas mit einem hohen H₂-zu-CO-Verhältnis, wie man es ausgehend von Erdgas erhält.^[15] Trotz der prinzipiell geringeren Aktivität für die CO-Hydrierung und des vielfach höheren Preises

werden Cobalt- gegenüber Eisen-Katalysatoren zur Produktion langkettiger KW im LTFT-Prozess bevorzugt.^[9] Sie zeichnen sich durch höhere Stabilität und ein höheres durchschnittliches Molekulargewicht der produzierten Kohlenwasserstoffe aus. Die Readsorption von Olefinen an Co-Katalysatoren trägt dabei stark zur hohen Wachs-Selektivität und Kettenlänge bei.^[11, 17] Zudem zeigt Cobalt höhere Aktivität bei hohen Konversionen. Grund hierfür ist, dass Cobalt unter diesen Bedingungen eine deutlich geringere Wassergas-Shift-Aktivität ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) für das in der FT-Reaktion produzierte Wasser aufweist.^[16] Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Cobalt-katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese.

Technisch eingesetzt werden Cobalt-Nanopartikel, welche zum Erhalt einer möglichst großen Oberfläche auf einem Trägermaterial dispergiert sind (Abbildung 2).^[18] Die Partikel haben typischerweise einen Durchmesser von etwa 20 nm.^[19] An analog aufgebauten Modellkatalysatoren wurden Partikelgrößen zu etwa 5 – 30 nm bestimmt.^[20, 21] Als Trägermaterial werden Oxide wie Al_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2 verwendet. Neue Materialien wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen und -fasern werden in Modellstudien eingesetzt.^[22, 23] Zudem werden geringe Mengen sogenannter Promotoren zugegeben. So sollen Pt, Ru oder Re den Reduktionsgrad des Cobalts erhöhen.^[22]

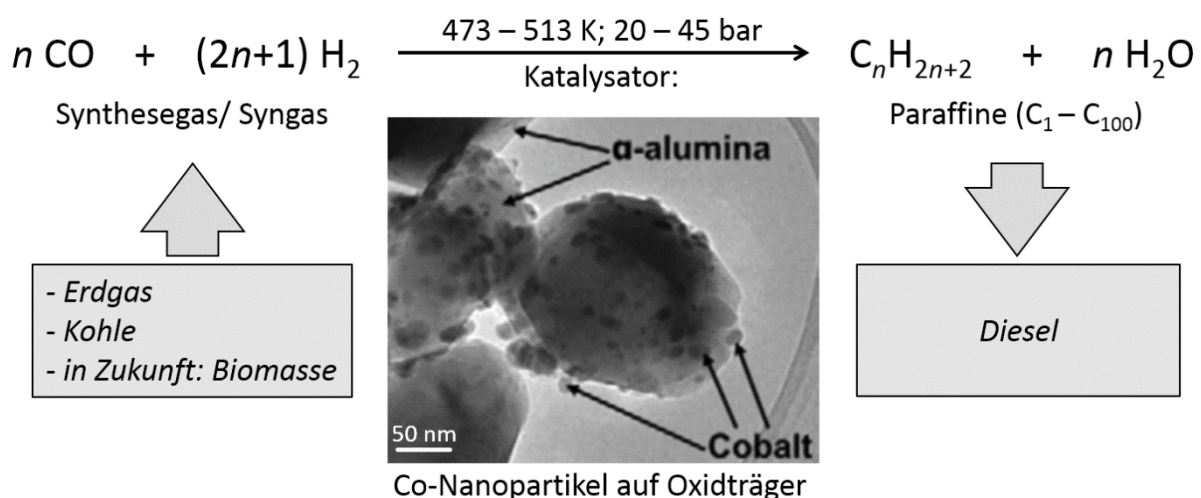


Abbildung 2: Schematische Übersicht des Fischer-Tropsch-Prozesses an Cobalt-Katalysatoren mit transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahme des Katalysatormaterials.^[8, 20, 24]

Die Entwicklung verbesserter Katalysatoren ist stetes Ziel von Industrie und anwendungsnahe Forschung.^[25] Um das zu erreichen, bedarf es eines fundierten Verständnisses der chemischen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche.^[26] Das beinhaltet letztlich exakte Kenntnisse auf atomarer Ebene über den chemischen Zustand und die Anordnung der äußersten atomaren Schicht des Katalysators *in operando*, zusammen mit einer vollständigen Beschreibung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus. Wie so oft

auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse sind die fundamentalen Fragen im Falle der FTS über Cobalt nicht beantwortet. Bezüglich des Reaktionsmechanismus koexistieren konkurrierende Vorstellungen. Die zwei prominentesten Modelle sind der CO-Einbau-Mechanismus und der Carbid-Mechanismus (Abbildung 3). Der aktuelle Diskurs soll kurz auf Grundlage einer Arbeit von van Santen *et al.*^[26] zusammengefasst werden:

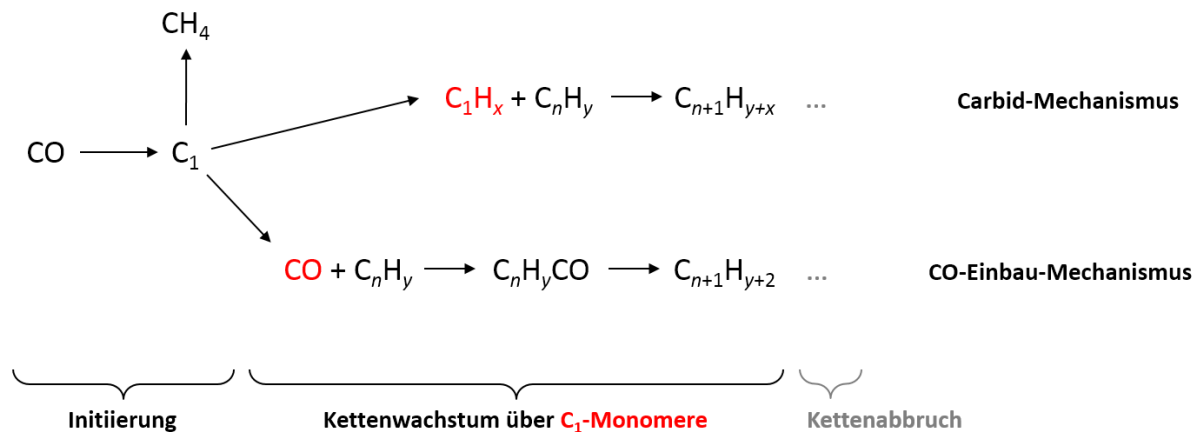


Abbildung 3: Übersicht über die Fischer-Tropsch-Reaktion mit Unterscheidung zwischen Carbid- und CO-Einbau-Mechanismus.^[26]

Der Reaktionsablauf lässt sich formal in Reaktionsinitiiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch aufteilen. Einig ist man sich darüber, dass das Kettenwachstum über einen sukzessiven Einbau von C₁-Bausteinen abläuft. Nach dem Carbid-Mechanismus sind dies CH_x-Spezies, welche aus der Dissoziation von zunächst molekular adsorbiertem CO entstehen. Die genaue Identität der C₁-Spezies (C, CH oder CH₂) und auch der wachsenden Kette werden debattiert. Im Falle des CO-Einbau-Mechanismus wird lediglich im Initiiierungsschritt die CH_x-Spezies gebildet. In einem zweiten Schritt bindet nun CO an die CH_x-Spezies. Erst nachfolgend wird die C-O-Bindung gespalten und eine C₂H_y-Kette erhalten. Auch hier werden unterschiedliche Subvarianten diskutiert. Neben dem direkten Einbau von CO mit anschließender Addition eines Wasserstoffatoms und Abspaltung einer Hydroxylgruppe ist auch der Einbau bereits partiell hydrierter Spezies CHO oder CHOH denkbar. In beiden Mechanismen stehen Kettenwachstum und Kettenabbruch mit nachfolgender Desorption immer in Konkurrenz zueinander. Der Kettenabbruch geschieht durch Addition oder Abspaltung eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Alkanen oder Alkenen oder durch Addition von CO unter Bildung von Aldehyden oder Alkoholen (im CO-Einbau-Mechanismus können diese auch nach Addition von H-Atomen gebildet werden).

Beide Mechanismen setzen für die Reaktionsinitiiierung die Bildung einer CH_x-Spezies durch CO-Dissoziation voraus. Im Carbid-Mechanismus wird eine solche Spezies zudem für das Kettenwachstum benötigt. CO kann entweder direkt auf der Oberfläche zu atomar adsorbierten C und O dissoziieren oder alternativ in einer H-assistierten Dissoziation, also

über den Umweg einer partiell hydrierten Carbonyl-Spezies. Der tatsächliche Ablauf der Reaktion auf molekularer Ebene wird abhängig sein von den gewählten Prozessbedingungen und nicht zuletzt von der chemischen und strukturellen Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche unter eben diesen Bedingungen.^[27] Zum Beispiel ist die Aktivierungsbarriere für die CO-Dissoziation, einem Schlüsselschritt der Reaktion, stark durch die Adsorptionsgeometrie beeinflusst.^[28] DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen ergaben für die Rutheniumoberfläche in Orientierung (0001) eine Halbierung der Dissoziationsbarriere auf etwa 100 kJ/mol, wenn die Dissoziation statt auf der dicht-gepackten Fläche an einer Stufenkante stattfindet.^[29] Sehr ähnlich gilt dies auch für Cobalt.^[26] Ein Wert von 100 kJ/mol entspricht dabei in etwa der Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion.^[30]

Es spielen in der FTS wie in vielen weiteren technischen katalytischen Prozessen auch Deaktivierungsmechanismen eine gewichtige Rolle.^[31, 32] Neben dem meist thermisch induzierten Sintern, also der Agglomeration von Katalysatorpartikeln mit der Folge einer verkleinerten Oberfläche, und dem Verkoken, also der Inhibierung der Oberfläche durch Anlagerung von Kohlenstoffspezies, ist die Vergiftung des Katalysators durch Verunreinigungen im Reaktionsgas eine der Hauptursachen für Deaktivierungsphänomene.^[32-47] Besonders gravierende Auswirkungen hat dabei die Vergiftung durch Schwefel, da Schwefel meist sehr effektiv und stark an die Oberfläche bindet.^[48] DFT-Rechnungen ergaben Adsorptionsenergien im Bereich von 500 kJ/mol für atomaren Schwefel in Form der (2x2)S-Überstruktur auf Co(0001).^[49, 50] Schon minimale Mengen an Schwefelverbindungen können daher einen dramatischen Effekt auf die Leistung des Katalysators ausüben.^[36, 51] Bei *Sasol*, einer südafrikanischen Firma, die die FTS seit Jahrzehnten großtechnisch betreibt, enthält das technisch eingesetzte Synthesegas nach sorgfältiger Entschwefelung nicht mehr als 10 ppb Schwefel.^[52] Dies wird zum Beispiel über den *Rectisol*-Prozess (Absorption in gekühltem Methanol) oder durch Adsorption an ZnO im finalen Reinigungsschritt erreicht.^[53, 54]

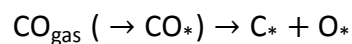
Experimentelle Studien zum Einfluss von Schwefel wurden zumeist an geträgerten Katalysatoren durchgeführt, denen geringe Mengen Schwefel bereits während der Präparation des Katalysatormaterials, oder aber als Anteil im Reaktionsgas zugeführt wurden. Unter Methanisierungsbedingungen führte die Zugabe von 13 bis 87 ppb H₂S im Reaktionsgas zu einer um vier Größenordnungen reduzierten Aktivität.^[34] *Ex situ*-Augerelektrovenspektroskopie (AES) ergab eine Bedeckung der Oberfläche mit Schwefelatomen von etwa einer halben Monolage, bezogen auf die Cobalt-Oberflächenatome. Studien unter Fischer-Tropsch-Bedingungen erzielten ähnliche Ergebnisse.^[47, 51, 54-56] Üblicherweise wird eine nicht-selektive Vergiftung, hervorgerufen durch eine geschlossene Adsorptionsschicht von S-Atomen, angenommen. Dies entspricht einem lokalen Deaktivierungsmechanismus, der entweder schlicht durch geometrische Abschirmung oder aber aufgrund einer Änderung der lokalen elektronischen Struktur von

direkt an Schwefel gebundenen Co-Oberflächenatomen wirkt.^[49] Nach dem *d-Band Modell* senkt adsorbierter Schwefel die Energie des d-Bandes von Übergangsmetallen mit mehr als halb gefülltem d-Band herab.^[57] Als Folge kann sich die Dissoziationsbarriere für CO erhöhen, so dass die Rate des vermuteten geschwindigkeitsbestimmenden Schritts verlangsamt wird. Die beobachtete Abschirmung von Adsorptionsplätzen für Deuterium und CO durch Schwefel spricht ebenfalls für einen lokalen Mechanismus.^[58, 59] Mögliche morphologische Effekte, welche zum Beispiel für die stark Struktur-sensitive CO-Dissoziation^[25] eine Rolle spielen mögen, finden in diesem Modell jedoch keine Berücksichtigung. Neben einem beschleunigten Sintern, verursacht von einer von Schwefel erhöhten Selbstdiffusion der Metalloberfläche,^[60-63] ist auch eine heterogene Verteilung des Oberflächenschwefels zu diskutieren. Infrarot (IR)-Spektroskopie und kinetische Messungen zur Methanisierung an einem geträgerten Nickelkatalysator ergaben, dass Schwefel zwar CO-Adsorptionsplätze blockiert, aktive Zentren der Reaktion jedoch partiell unbedeckt lässt.^[64] Auch die chemische Natur der vergifteten Oberfläche steht zur Debatte. Berichtete Schwefelbedeckungen von mehr als einer halben Monolage^[34] stehen im Gegensatz zur Maximalbedeckung der (2x2)S-Phase von einer Viertel Monolage, der einzig experimentell bestätigten Adsorbatphase von Schwefel.^[49, 58, 59] Gleichzeitig sollte die Bildung eines Volumensulfids unter den relevanten Bedingungen weder kinetisch zugänglich noch thermodynamisch bevorzugt sein.^[41, 65] Da bislang nahezu keine direkten Informationen der aktiven Oberfläche unter Reaktionsbedingungen zur Verfügung stehen, bleiben die molekularen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche erneut weitgehend ungewiss. Bisweilen wurden für geringe Schwefelmengen gar promotierende Effekte berichtet.^[32]

Die offenen Fragen stellen die Forschung an heterogen katalysierten Reaktionen ganz allgemein vor große Herausforderungen, da ihre Beantwortung *in situ*-Experimente zur Charakterisierung der äußeren atomaren Lagen des Katalysators verlangt, es sich bei den etablierten *in situ*-Methoden, wie zum Beispiel der Röntgenbeugung, jedoch in aller Regel um Volumenmethoden handelt. Die Standardwerkzeuge zur Untersuchung von Oberflächen sind hingegen zumeist beschränkt auf Anwendungen im Ultrahochvakuum (UHV) und daher nicht geeignet, den Katalysator im aktiven Zustand zu charakterisieren. Man spricht in diesem Zusammenhang vom *pressure gap*, also dem Unterschied von etwa 14 Größenordnungen im Druck zwischen UHV-Experiment ($1 \cdot 10^{-13}$ bar) und Realkatalyse (10 bar). Zusätzlich sind die untersuchten Proben zumeist chemisch hochreine, glatte Oberflächen von Volumeneinkristallen, während der Realkatalysator aus geträgerten und promotierten Nanopartikeln besteht. Man spricht vom *materials gap*. Die Überwindung dieser beiden Diskrepanzen zählt zu den großen Herausforderungen der modernen Oberflächenwissenschaften.^[66-68]

Zwar lassen sich auch mit den klassischen Versuchsaufbauten der Oberflächenwissenschaften wichtige Informationen erhalten. In reinen UHV-Experimenten können elementare

Eigenschaften eines betrachteten Systems unter wohl definierten Bedingungen untersucht werden. Bereits 1976 wurden die ersten Experimente zur Beschreibung der einkristallinen Co(0001)-Oberfläche durchgeführt.^[69] Es existiert eine Reihe von Studien an einkristallinen und polykristallinen Cobaltoberflächen, welche auch im Rahmen der FTS interessant erscheinen. Intensiv untersucht wurde die Adsorption von CO.^[70-86] CO adsorbiert im UHV in aller Regel molekular. Thermisch induzierte Dissoziation geschieht bevorzugt auf Co(10 $\bar{1}2$) und Co(11 $\bar{2}0$) und polykristallinen Proben, weniger auf Co(0001) und Co(10 $\bar{1}0$). Der Mechanismus der Dissoziation ist dabei ungeklärt. Formal ließe sich zumindest zwischen der dissoziativen Adsorption von CO unter Bildung von atomar adsorbiertem Kohlenstoff (C*) und Sauerstoff (O*):



und der Bildung von Kohlenstoff aus der Reaktion zweier CO-Moleküle unter Austausch eines O-Atoms:



unterscheiden.^[77] Doch wurde auf Co(0001) die Titration von atomar gebundenem Sauerstoff durch CO unter Bildung von CO₂ bereits bei Raumtemperatur berichtet.^[87] Auch die Diffusion des gebildeten Sauerstoffs in das Volumen ist möglich.^[88] Eine einfache Aussage anhand der Reaktionsgleichung, zum Beispiel durch experimentelle Bestimmung von An- oder Abwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche, ist daher in diesem Fall nicht möglich. Weitere Studien beschäftigen sich mit H₂^[58, 89-93] und der Coadsorption von CO und H₂^[58, 89, 94, 95]. H₂ adsorbiert dissoziativ, ist weit weniger stark auf der Oberfläche gebunden als CO und wird von diesem effektiv von der Oberfläche verdrängt. Neben den reinen Komponenten des Synthesegases interessiert auch die Oxidation der Oberfläche durch O₂.^[78, 87, 88, 96-103] Zum Beispiel stellt sich die Frage, ob eine vollständige Reduktion der zu Beginn oxidierten Partikel stattfindet. Zudem ist ein etwaiger Einfluss von Luftsauerstoff in *ex situ*-Untersuchungen zu diskutieren. Bedeutend ist in diesem Zusammenhang auch die Adsorption des Reaktionsprodukts H₂O.^[104, 105] Sauerstoff bindet stark und im Wesentlichen irreversibel. Bereits bei niedrigen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken beziehungsweise Dosierungen kommt es zur Bildung von Oxiden, welche rein thermisch, also unter Desorption O₂, kaum zu zersetzen sind.

Viele, vor allem auch aktuellere Studien beschäftigen sich mit Kohlenstoffspezies auf der Cobaltoberfläche.^[44, 77, 106-124] Dies interessiert vor allem im Zusammenhang mit der CO-Dissoziation, mit dem Kettenwachstum und der Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoff. Kohlenstoff lässt sich leicht durch Adsorption und thermische Spaltung von Ethylen auf die Oberfläche bringen.^[44] Im einfachsten Fall unterscheidet man zwischen carbidischem (sp³) und graphitischem (sp²) Kohlenstoff. Carbidischer Kohlenstoff beinhaltet Cobaltcarbide, atomaren Kohlenstoff oder CH_x-Spezies und gilt gemeinhin als aktiver

Kohlenstoff in der FTS. Graphitischer Kohlenstoff, häufig Graphen, gilt als inaktiver Kohlenstoff, welcher den Katalysator deaktiviert. (Spektroskopisch fallen darunter aber auch polymere Kohlenwasserstoffe, also die wachsenden Ketten der Reaktion.) Carbidischer C lässt sich auf der Oberfläche bis zu einem gewissen Grad thermisch in graphitischen C umwandeln. Während carbidische Spezies in der Regel leicht durch H_2 oder O_2 bei erhöhten Temperaturen entfernt werden, sind bei graphitischen Spezies harschere Bedingungen notwendig.^[125]

In weiteren Studien wurde Schwefel als Katalysatorgift auf Cobaltoberflächen untersucht.^[49, 58, 59] Ein Oberflächensulfid kann durch Adsorption von H_2S unter Bildung einer geordneten Überstruktur auf Co(0001) erhalten werden. Das Sulfid bindet stark an die Oberfläche und blockiert effektiv die Adsorption von Synthesegas.

Ein anderer Weg wird mit *ex situ*-Experimenten beschritten. Hier werden Modellkatalysatoren zunächst Reaktionsgasen bei erhöhten Drücken und Temperaturen ausgesetzt. Anschließend erfolgt der Transfer in das UHV unter Luftausschluss und die Analytik. Aus der Morphologie oder der chemischen Zusammensetzung der so erhaltenen Oberfläche werden Rückschlüsse auf den aktiven Zustand gezogen. Es existiert eine Handvoll derartiger Experimente.^[14, 17, 30, 126-135] In einer viel beachteten *ex situ*-Studie mit dem Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) wurden Restrukturierungsphänomene auf der Oberfläche eines Cobalt-Einkristalls der Orientierung (0001) nach Behandlung bei 250 °C und 4 bar Synthesegas [$p(H_2) : p(CO) = 2 : 1$] beobachtet.^[131] Wie bereits erwähnt, kann die Frage nach den tatsächlichen Oberflächenstrukturen und -prozessen in der Fischer-Tropsch-Reaktion jedoch letztlich nur durch die *in situ*-Untersuchung des Katalysators unter technisch relevanten Bedingungen beantwortet werden.

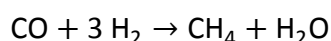
Auf dem Gebiet der FTS an Cobalt-Katalysatoren wurde bereits eine Reihe solcher *in situ*-Experimente durchgeführt, darunter IR-Spektroskopie,^[132, 134, 136-143] *transient kinetics*-Experimente,^[144-149] Röntgenbeugung (XRD),^[43, 150-154] Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS),^[43, 142, 152, 155-160] magnetische Messungen^[154, 161, 162] und STM^[163, 164]. Bezüglich der Beschaffenheit der aktiven Katalysatoroberfläche wird gemeinhin davon ausgegangen, dass metallisches Cobalt, nicht etwa Cobaltoxid oder -carbid, die in der FTS aktive Phase darstellt.^[24] In einer Studie an Kohlenstoff-geträgerten Nanopartikeln, bestanden die Partikel hauptsächlich aus Cobalt in der *fcc*-Form (*cubic close packed*, kubisch dichteste Kugelpackung), wenn diese bei Temperaturen oberhalb des *hcp-fcc*-Phasenübergangs (*hexagonal close packed*, hexagonal dichteste Kugelpackung) bei etwa 420 °C reduziert wurden.^[23] Auch in weiteren Studien wurden hauptsächlich *fcc*-Partikel erhalten.^[151, 161, 165] Andererseits ist Cobalt auch in der *hcp*-Phase in der FTS stabil und zeigte sogar in einer Studie höhere Aktivität als die *fcc*-Form.^[166] Es wurden Modellkatalysatoren beider Polymorphe synthetisiert und in katalytischen Tests eine höhere Konversion der *hcp*-Partikel festgestellt. *In situ*-XRD und -XAS bestätigen zwar die Annahme metallischer Partikel, als Volumenmethoden können sie jedoch

keine Aussage über die Struktur der eigentlichen katalytischen Oberfläche, also der äußersten atomaren Lage, liefern.^[43, 155, 157-159] Auch wurden in manchen Studien zusätzlich oxidische Signale gemessen.^[43, 156, 158, 159] Weiterhin wurden in einer *in situ*-IR-Spektroskopie-Arbeit nicht die erwarteten Signale von adsorbierten CO gemessen, womöglich aufgrund einer Oxidschicht auf den Partikeln, welche die CO-Bindungsenergie herabsetzte.^[167] Diskutiert wird auch der Einfluss von Oberflächenkohlenstoff.^[168, 169] Mit den Methoden der DFT wurde vorhergesagt, dass eine Carbidschicht im CO-Druck der Fischer-Tropsch-Reaktion stabil wäre.^[170] Außerdem wurde bestätigt, dass CO und H₂ auf einer Carbidschicht adsorbieren können.^[44] Diese Beispiele veranschaulichen, dass nicht nur der Reaktionsmechanismus, sondern bereits der chemische Zustand der Oberfläche unter den Bedingungen der Reaktion trotz intensiver wissenschaftlicher Anstrengungen alles andere als geklärt ist.

Neben der chemischen Identität ist auch die Morphologie der Oberfläche auf Nanometerskala entscheidend. Die kristallographische Orientierung der Oberfläche sowie die Häufigkeit und Art von atomaren Stufen und Defekten legt fest, welche aktiven Zentren für die einzelnen Reaktionsschritte in Frage kommen. In der FTS wird häufig ein Prozess der Selbst-Organisation in der frühen Phase der Reaktion angenommen, in welcher sich der Katalysator bis zum Erreichen eines stabilen Zustandes während der Reaktion verändert. Diese Vermutung stützt sich unter anderem auf den zeitlichen Verlauf gemessener Aktivitäten geträgerter Cobalt-Katalysatoren.^[171, 172] Eine solche Umstrukturierung könnte den scheinbaren Gegensatz erklären zwischen der Strukturunabhängigkeit der FTS, wie sie zum Beispiel die konstante Aktivität innerhalb eines großen Bereichs unterschiedlicher Partikelgrößen vermuten lässt,^[139, 146, 173] und der hohen Strukturabhängigkeit elementarer Reaktionsschritte, wie der CO-Dissoziation.^[26] Entstünden die aktiven Zentren erst während der Reaktion, zum Beispiel durch ein Aufräumen, wäre die ursprüngliche Struktur irrelevant. Im *ex situ*-STM-Experiment wurde ein solches Aufräumen tatsächlich beobachtet.^[131] Das Verhalten von CO-Spezies an Defektstellen in einer *in situ*-IR-Studie^[132, 134] wurde ebenso mit Restrukturierungsphänomenen erklärt, als deren mögliche Ursache die Stabilisierung von Stufen durch C-Atome genannt wurde.^[123] Dass adsorbiertes CO bereits bei Raumtemperatur eine Umstrukturierung von Co-Oberflächen hervorrufen kann, wurde für die Bildung von Rekonstruktionsphasen der Co(11 $\bar{2}$ 0)- und Co(10 $\bar{1}$ 2)-Oberflächen gezeigt.^[81, 82]

Mit vorliegender Arbeit wurde die Behandlung des Themengebiets der FTS erstmalig im Arbeitskreis Wintterlin eingeführt. Es wurde dabei auf die Cobalt-katalysierte Reaktion eingeschränkt. Trotz des erläuterten *materials gap* sollte als bewährtes System der Oberflächenwissenschaften die einkristalline Metalloberfläche den Einstieg in das komplexe Forschungsfeld ermöglichen. Dies ist durch zwei Gründe gerechtfertigt: Erstens besitzt der Arbeitskreis eine große Expertise in der Arbeit an Einkristallen, und die zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden sind für die Analyse einkristalliner Metalloberflächen

optimiert. Ein typischer industrieller Trägerkatalysator wäre mit der Rastertunnelmikroskopie, der hier verwendeten Hauptmethode, nicht zu untersuchen. Außerdem sollte bei der Erschließung eines neuen Themas ein gut verstandener Ausgangspunkt gewählt werden. Zweitens belegen vorangegangene experimentelle Studien die Nähe des einkristallinen Modellsystems zum tatsächlich eingesetzten technischen Katalysator. So zeigten Einkristalle in der Reaktion mit Synthesegas sehr ähnliche katalytische Aktivitäten wie polykristalline Folien und schließlich auch geträgerte Pulverkatalysatoren.^[30, 126-129, 167, 174-177] Gewählt wurde die einkristalline Cobaltoberfläche der Orientierung (0001), anhand welcher in klassischen UHV-Experimenten vor allem Hinweise auf den CO-Dissoziationsvorgang als elementaren Schritt in der Fischer-Tropsch Reaktion erhofft wurden. Vorangegangene STM-Untersuchungen an Ni(111) und Ru(0001) beschrieben bereits C- und O-Spezies an unterkoordinierten Plätzen der Metalloberfläche als Resultat der CO-Dissoziation.^[178, 179] Zunächst galt es, die Handhabung des Systems zu beherrschen, was die Präparation und Charakterisierung einer reproduzierbar sauberen Oberfläche betraf. Dann konnte das Verhalten der Oberfläche gegenüber den Eduktgasen CO und H₂, aber auch O₂, H₂S oder Verunreinigungen aus dem Restgas bei verschiedenen Temperaturen unter UHV-Bedingungen untersucht werden. Dies lieferte wichtige Kenntnisse über das Verhalten des Modellsystems und, speziell mit Hilfe des STM, neue Einblicke in dessen Beschaffenheit. Neben der Verwendung von Volumeneinkristallen wurde auch ein neuer Aufbau für dünne einkristalline Filme entwickelt und erprobt und die Eignung dieser Filme für das Forschungsprojekt festgestellt. Die Filme bieten dabei eine einfache und kostengünstige Variante für zukünftige Arbeiten. Die letzte, entscheidende Phase dieser Arbeit hatte zum Ziel, in *in situ*-Experimenten die Fischer-Tropsch-Reaktion mit dem Hochdruck-STM zu verfolgen. Im experimentell zugänglichen Parameterraum läuft die Reaktion dabei im Methanisierungslimit ab:



Für vorbereitende Experimente wurde zunächst ein im Arbeitskreis vorhandener Testreaktor für die neue Reaktion umgebaut. Es wurden Bedingungen gefunden, unter welchen der Katalysator Methan bildet und welche in folgenden STM-Experimenten realisierbar waren. Nach einem Umbau der STM-Apparatur konnten daraufhin wichtige Erkenntnisse über eine Kernfrage der FTS, den chemischen und strukturellen Zustand der aktiven Katalysatoroberfläche, gewonnen werden. Erhalten wurden die ersten atomar aufgelösten Bilder eines arbeitenden Fischer-Tropsch-Katalysators unter Methanisierungsbedingungen. Zuletzt wurde die Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch Schwefelverunreinigungen untersucht. Es entstanden die ersten *in situ*-STM-Daten der Vorgänge auf einer heterogen katalysierenden Metalloberfläche während der Deaktivierung durch Schwefel.

2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die Untersuchungen an einkristallinen Cobaltoberflächen und verwandten Systemen wurden an verschiedenen experimentellen Aufbauten durchgeführt. Es standen dabei vier Ultrahochvakuumapparaturen, sowie ein Testreaktor des Arbeitskreises Prof. Winterlin zur Verfügung. Das folgende Kapitel liefert eine Beschreibung der verwendeten Proben sowie der einzelnen Apparaturen. Auf die Darstellung extern durchgeführter Analytik, namentlich der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie und BET-Messung, wird dabei nicht eingegangen.

2.1 COBALT-MODELLSYSTEME

Elementares Cobalt kristallisiert bei Raumtemperatur im Mg-Typ (*hcp*). Die Gitterkonstante der hexagonalen (0001)-Fläche beträgt 2.51 \AA .^[180] Bei $417 - 450 \text{ °C}$ vollzieht Cobalt eine martensitische Umwandlung zum Cu-Typ (*fcc*).^[181, 182] Es wurden Untersuchungen an drei unterschiedlichen Typen von Cobalt-Proben durchgeführt.

Für Experimente am Testreaktor (Kapitel 2.3) wurden vornehmlich polykristalline Cobalt-Folien (Reinheit 99.9%, gegläht, *Goodfellow*) mit einer Dicke von 0.125 mm eingesetzt. Diese Proben sind relativ kostengünstig und leicht in der Handhabung. Eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb des *hcp-fcc*-Phasenübergangs ist für polykristalline Proben unkritisch.

Als klassisches Modellsystem der Oberflächenphysik wurden Einkristalle mit definierter Oberflächenstruktur eingesetzt. Es standen zwei Cobalt-Einkristalle der Firma *MaTeck GmbH* der Orientierung (0001) zur Verfügung. Die kristallographischen Richtungen der Oberfläche werden in dieser Arbeit mit Indizierung nach Miller angegeben (siehe Anhang 1). Der Durchmesser der kreisförmigen, polierten Oberfläche (Rautiefe $< 30 \text{ nm}$, Orientierungsgenauigkeit $< 0.1^\circ$) der Einkristalle betrug 6 mm (Fläche = 28.3 mm^2) an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1), und 5 mm (Fläche = 19.6 mm^2) an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3). Die Reinheit der Kristalle betrug je 99.99%.

Neben polykristallinen Folien und Volumeneinkristallen standen als dritter Probentyp einkristalline Cobalt-Filme zur Verfügung. Diese werden in der Arbeitsgruppe von Matthias Schreck an der Universität Augsburg hergestellt.^[183] Proben dieses Typs bestehen aus einem Träger, einem etwa 0.4 mm dicken Si(111)-Wafer, auf welchem sich eine dünne *buffer*-Schicht (120 nm) aus Yttrium-dotierten Zirkoniumoxid (YSZ) befindet. Darauf ist eine etwa 135 nm dicke Schicht einkristallinen Cobalts der Orientierung (0001) aufgedampft (Abbildung 4).

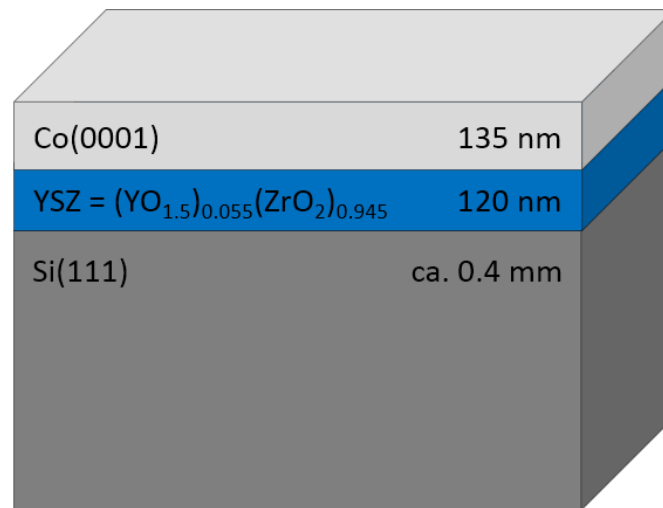


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus der eingesetzten einkristallinen Cobalt-Filme.

Im Vergleich zu Volumeneinkristallen bieten einkristalline Filme potentiell diverse Vorteile. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist nahezu ausschließlich der definierte, einkristalline Teil der Probenoberfläche der Gasatmosphäre ausgesetzt. Im Falle von Volumeneinkristallen ist dagegen, zum Beispiel bei Messungen der Reaktivität, immer ein Beitrag der chemisch und strukturell undefinierten Seitenfläche möglich. Aus der sehr dünnen Metallschicht folgt zudem ein sehr geringes Probenvolumen. Somit gelang die Präparation der frischen Filme unter UHV-Bedingungen in wenigen Tagen. Die Präparation der frischen Einkristalle hingegen verlangte eine sukzessive Abreicherung von Volumenverunreinigungen und dauerte mehrere Wochen. Schließlich sind die einkristallinen Filme wesentlich kostengünstiger in der Herstellung.

2.2 ULTRAHOCHVAKUUMAPPARATUREN

Zur Erzeugung des Vakuums finden in den Ultrahochvakuum (UHV)-Apparaturen des Arbeitskreises Wintterlin Turbomolekularpumpen Anwendung, deren Vorvakuum mit Hilfe von Drehschieberpumpen mit zwischengeschalteten Zeolithfallen erzeugt wird. Mit Ausnahme der XPS-Kammer (und der QMS-Kammer des Testreaktors) stehen zudem Ionengetterpumpen und Titansublimationspumpen zur Verfügung. Die Druckmessung erfolgt über Ionisationsmanometer. Es finden Bayard-Alpert-Röhren der Firma AML Anwendung. Lediglich in der Hauptkammer der XPS-Kammer ist eine Bayard-Alpert-Röhre der Firma VG Electronics verbaut. Zur Analyse der Restgasatmosphäre sind die Apparaturen mit Quadrupol-Massenspektrometern (QMS) ausgestattet. Zur Probenreinigung sind die Apparaturen sämtlich mit einer *sputter gun* ausgestattet. Es wird Argon (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Linde Minican*) ionisiert und die einfach positiv geladenen Ionen durch ein elektrisches Feld mit 1 kV zur Probenoberfläche beschleunigt.

2.2.1 Tieftemperatur-STM-Apparatur

Die Vorexperimente, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Co(0001)-Oberfläche und des Adsorptionsverhaltens im UHV durchgeführt wurden, fanden im Wesentlichen in der Tieftemperatur-STM-Apparatur statt. Die Ergebnisse lieferten dabei vor allem die Grundlage für die Durchführung und Interpretation der späteren Hochdruck-STM-Experimente.

Die Apparatur wurde ursprünglich von Gritsch entworfen.^[184] Sie liefert einen Basisdruck von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Im Rahmen dieser Arbeit standen die Gase Ar (Reinheit 99.999 Vol.%, *Linde Minican*), Ne (Reinheit: 99.995 Vol.%, *Linde Minican*), O₂ (Reinheit: 99.995 Vol.%, *Linde Minican*), CO (Reinheit unbekannt, *Linde* Glasflasche), H₂ (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Messer* Druckgasdose), ¹³CO (Reinheit: ≥ 99.9 Vol.%, ¹³C Isotopenreinheit: 99 Atom%, *Campro Scientific* Stahlflasche), C¹⁸O (Reinheit: ≥ 99.2 Vol.%, ¹⁸O Isotopenreinheit: 95 Atom%, *Campro Scientific* Stahlflasche) und D₂ (Reinheit: 99.7 Gew.%, *Messer* Druckgasdose) zur Dosierung in die Kammer zur Verfügung. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (*QMS/QMA 200, Pfeiffer*) erlaubt die Bestimmung der Zusammensetzung der Restgasatmosphäre.

Die zu untersuchenden Proben sind auf speziellen Probenhaltern montiert. Neben der Probe tragen sie eine dreiteilig abgeschrägte Lauffläche (Abbildung 5) und einen vom Rest des Probenhalters elektrisch isolierten Aufbau zur Kontaktierung des Thermoelements. Von diesem führen Typ-K-Thermoelementdrähte zur Probe, welche an beiden Enden durch Punktschweißung befestigt sind. Im Detail wurde der Aufbau der Probenhalterung für Einkristalle und einkristalline Filme bereits in vorangegangenen Arbeiten von Dänhardt und Zeller beschrieben.^[185, 186] Im Manipulator können die Proben mit Hilfe eines unterhalb des

Probentellers angebrachten Wolframfilaments auf bis zu etwa 400 – 500 °C geheizt werden. Ein an die Stromquelle des Filaments angeschlossener PID-Regler (*Proportional-Integral-Derivative controller*) erlaubt unter anderem die Einstellung linearer Temperaturrampen. Durch Anlegen einer zusätzlichen Hochspannung zwischen Filament und Probe (Elektronenstoßheizung) sind Temperaturen von über 1000 °C zugänglich. Ebenso ist eine Kühlung der Proben möglich. Dabei wird unter Zuhilfenahme einer Drehschieberpumpe flüssiger Stickstoff durch ein zum Manipulator führendes Rohr gepumpt. Kupferlitzen an der Vakuumseite des Manipulators stellen den Kühlkontakt zur Probenhalterung her. Es werden Probentemperaturen bis etwa -130 °C erreicht. Zur Temperaturmessung ist eine Typ-K-Thermoelementklammer am Manipulator angebracht. Alternativ steht ein IR-Pyrometer (Firma *Impac*, Wellenlänge 1.45 – 1.8 μm) für Proben geeigneter Reflektivität und Temperaturen oberhalb etwa 300 °C zur Verfügung.

Zur chemischen Analytik der Probenoberfläche dient ein Auger-Elektronen-Spektrometer (*Varian*). Die Elektronen werden mit 3 kV zur Probe beschleunigt. Erzeugte Auger-Elektronen werden durch einen zylindrischen Spiegelanalysator (*Cylindrical Mirror Analyzer*, CMA, *Varian*) energiesepariert und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Betriebsspannung: 1.8 kV) detektiert. Der gemessene Elektronenstrom wird von einem Lock-In-Verstärker (*Ithaco*) nach der kinetischen Energie der Elektronen abgeleitet (dI/dE). Ein nachgeschalteter Analog-Digital-Wandler (*National Instruments*) digitalisiert das Signal und gibt es per USB-Schnittstelle an den Computer zur Datenaufzeichnung weiter. Es wird ein mit dem Programm *Labview* geschriebenes Tool verwendet.

Die Kammer wurde in dieser Arbeit in zwei verschiedenen Varianten verwendet. Variante A ermöglicht die Untersuchung der Probenoberfläche mit einer Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED, *Varian*). Variante B ist ein von Sebastian Dänhardt^[185] entworfener Umbau und ermöglicht die Durchführung thermischer Desorptionsspektroskopie (*TDS*). Hier sind LEED-Optik und Titansublimationspumpe ausgebaut, dafür ist ein differentiell gepumpter TDS-Trakt angebaut. Dieser beinhaltet einen Pumptrakt mit eigener Pumpeinheit, das QMS und einen Zylinder, an dessen Ende sich eine kleine Öffnung befindet. Mit Hilfe des Manipulators lässt sich die Probe direkt vor dieser Öffnung platzieren. Von der Probe desorbierende Gasteilchen lassen sich somit im QMS (Analysator-Einheit: *QMA 200*, Steuergerät: *QMS 200*, *Pfeiffer Vacuum*) mit hohem Signal-Hintergrundverhältnis detektieren. Die von der Probentemperatur abhängige Thermospannung wird verstärkt, am QMS-Messkopf abgegriffen und am Computer (Programm *Quadstar*, *Pfeiffer Vacuum*) zusammen mit den gewünschten Kanälen des Spektrometers aufgezeichnet.

Mit Hilfe eines Greifarms (*wobble stick*) gelingt der Probentransfer zwischen Manipulator, einem Probenmagazin (4 Plätze) und dem Probenhalter des STM, welches das Herzstück der

Kammer bildet. Es handelt sich um ein *beetle-type* STM nach Besocke^[187] und Frohn *et al.*^[188]. Entwickelt wurde es von Schuster und Wintterlin.^[189]

Grundlage für ein erfolgreiches STM-Experiment ist eine effektive Schwingungsentkopplung von der Umgebung. Dazu ist der Probenhalter auf die oberste von vier aufeinander gestapelten Kupferplatten aufgeschraubt. Die Kupferplatten sind über Schlaufen von Viton-Schnüren voneinander getrennt. Vier pneumatische Beine, welche die gesamte Kammer tragen, dienen zusätzlich zur Abtrennung niederfrequenter Gebäudeschwingungen. Störende Drehschieber- und Turbomolekularpumpen sind während eines STM-Experiments abgeschaltet. Das Vakuum bei STM-Messungen wird ausschließlich durch die Ionengetterpumpen und die Titansublimationspumpe (Aufbau in Variante A) erzeugt.

Der Messkopf des STM wird von einer in der Höhe variablen Bühne getragen. Nach Absetzen des STM auf der Lauffläche des Probentellers ist der Messkopf mechanisch von der Bühne entkoppelt. Er besteht aus vier Piezokeramik-Röhrchen (Abbildung 5), welche an einem hutförmigen Bauteil aus eloxierten Aluminium befestigt sind. Eine graphische Veranschaulichung des *beetle-type* STM-Aufbaus findet sich in Abbildung 8 (b) und (c) unter Kapitel 2.2.3 Hochdruck-STM-Apparatur.

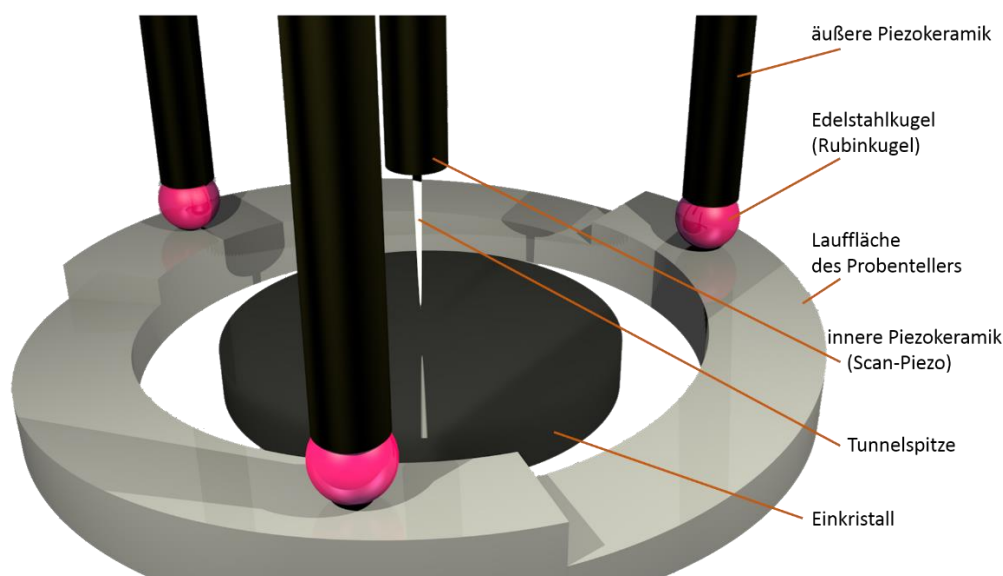


Abbildung 5: Schematische Darstellung des auf dem Probenteller abgesetzten Messkopfes beim *beetle-type* STM (entnommen einer Animation von P. Zeller).

Die Grobannäherung der Spitze an die Probe erfolgt durch eine Rotationsbewegung des Messkopfs auf den drei rampenförmigen Laufflächen des Probenhalters, die durch eine *stick-slip*-Bewegung der drei äußeren Piezokeramiken angetrieben wird. Die Kontrolle der Grobannäherung erfolgt zunächst optisch durch Betrachtung mit einer Stereolupe, auf dem letzten Stück durch eine elektronische Steuerung. Die zentrale Piezokeramik trägt die

Tunnelspitze. Diese wurde durch elektrochemisches Ätzen eines Wolframdrahtes (Durchmesser = 0.25 mm) erhalten.^[190] Abbildung 6 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der eingesetzten Spitze.

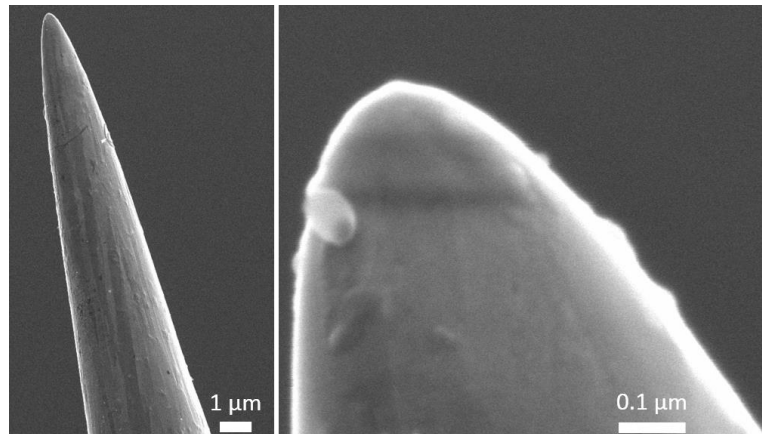


Abbildung 6: SEM-Aufnahmen der eingesetzten Wolfram-Spitze (5 keV).

Zur Aufnahme von STM-Bildern erzeugt die zentrale Piezokeramik eine Rasterbewegung und steuert den vertikalen Spitze-Probe-Abstand. Die Tunnelspannung (U_t) liegt an der Probe an. Das STM wird im *constant current mode* betrieben. Dem Tunnelstrom (I_t) wird ein konstanter Sollwert zugewiesen. Das Signal des Tunnelstroms wird über eine BNC-Durchführung an einen I/V-Konverter geleitet (*FEMTO DLPCA-200*). Dieser wandelt das Signal in eine Spannung mit dem Verstärkungsfaktor 10^8 V/A um und leitet diese an die STM-Regelelektronik weiter. Ein im Arbeitskreis Wintterlin entwickeltes JAVA-Programm ermöglicht die Datenaufzeichnung. Die Auswertung der STM-Daten geschieht mit einem von Prof. Sebastian Günther entwickelten Tool der Software *Igor Pro* von *wavemetrics*.

Das STM kann in einem weiten Temperaturbereich operieren. Mit Hilfe eines Heliumkryostaten kann eine minimale Probentemperatur von etwa -240 °C erreicht werden. Der Kühlkontakt vom Kryostat zum Probenhalter läuft über Kupferlitzen. Ein Wolframfilament, welches im Probenhalter unterhalb der Probe angebracht ist, erlaubt die Einstellung beliebiger Temperaturen bis etwa 200 °C. Zur Temperaturmessung wird die Thermospannung des Typ-K-Thermoelements der Probe abgegriffen. Zusätzlich kann mit Hilfe eines weiteren Typ-K-Thermoelements die Temperatur des Probenhalters abgegriffen werden.

Da bei dem verwendeten STM der Messkopf durch einen neuen ersetzt wurde, musste zunächst die Å/mV-Konversion der Scan-Piezokeramik festgestellt werden. Die Festlegung der Konversion gelingt durch Untersuchung einer Oberfläche bekannter Struktur im STM. Es wurde die hexagonale (2x2)O-Überstruktur auf Ru(0001) mit einer Gitterkonstante von 5.446 Å gewählt.^[191] Dazu wurde ein Ru(0001)-Einkristall zunächst gereinigt^[192] und anschließend bei Raumtemperatur im Tunnelmikroskop mit insgesamt 30 L O_2

($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) behandelt. Elektronenbeugung bewies die Bildung einer (2x2)-Überstruktur. Anhand der Abbildung der Struktur im STM ließ sich die Konversion zu $x = 0.459 \text{ Å/mV}$ und $y = 0.558 \text{ Å/mV}$ bestimmen. Die z-Konversion wurde aus Messungen der monoatomaren Stufenhöhe des sauberen Kristalls ($2.14 \text{ Å}^{[192]}$) zu $z = 0.048 \text{ Å/mV}$ bestimmt. In den Experimenten dieser Arbeit wurde jedoch eine z-Konversion von 0.051 Å/mV verwendet, da dieser Wert über viele Messungen an Co(0001) die Stufenhöhe exakter wiedergegeben hatte.

2.2.2 Video-STM-Apparatur

An der Video-STM-Apparatur wurden ergänzende Experimente zur Dissoziation von Kohlenmonoxid sowie zum Adsorptionsverhalten von Sauerstoff an einkristallinen Co(0001)-Filmen unter UHV-Bedingungen durchgeführt.

Die UHV-Kammer stammt von der Firma *Varian*. Der Basisdruck liegt unterhalb von $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Über Leck-Ventile können die Gase Ar (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Messer* Druckgasdose), O_2 (Reinheit: 99.998 Vol.%, *Messer* Druckgasdose), CO (Reinheit: unbekannt, *Linde* Glasflasche), H_2 (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Messer* Druckgasdose), C_2H_4 (Reinheit: 99.8 Vol.%, *Linde Minican*) dosiert werden. Mithilfe eines Greifarms werden die Proben zwischen Magazin, STM-Übergabe und Manipulator transferiert. Im Manipulator können die Proben durch ein Wolframfilament mit Elektronenstoßheizung geheizt werden. Des Weiteren ist eine flüssig-Stickstoff-Kühlung der Proben möglich (Funktionsweise wie unter Kapitel 2.2.1 beschrieben). Die rechteckigen einkristallinen Metallfilme mit einem Durchmesser von etwa 2 cm werden an zwei gegenüberliegenden Ecken von Tantal-Laschen auf den rotationssymmetrischen Probenhalter aus Molybdän gedrückt. Die Laschen sind an beiden Enden durch Punktschweißung am Probenhalter befestigt. Aufgrund des Aufbaus sind die Proben nicht direkt mit Thermoelementen kontaktierbar. Die Temperaturmessung geschieht daher mit einem IR-Pyrometer (*Impac*, Wellenlänge $1.45 - 1.8 \mu\text{m}$). Zusätzlich kann die Temperatur des Probenhalters über ein Typ-K-Thermoelement abgenommen werden. Zur Analytik dienen ein QMS (*QMA/QMS 200*, *Pfeiffer-Vacuum*) mit differentiell gepumptem TDS-Trakt, ein AES (*Perkin-Elmer*) und eine LEED-Optik.

Die Kammer enthält ein Tunnelmikroskop, welches von Wiechers^[193] und Wintterlin^[194] aufgebaut wurde. Mit einem Lineartransfer mit Bajonett-Halterung wird die Probe vom Greifarm aufgenommen und kopfüber in der Probenhalterung im Deckel des STM abgelegt (Abbildung 7).

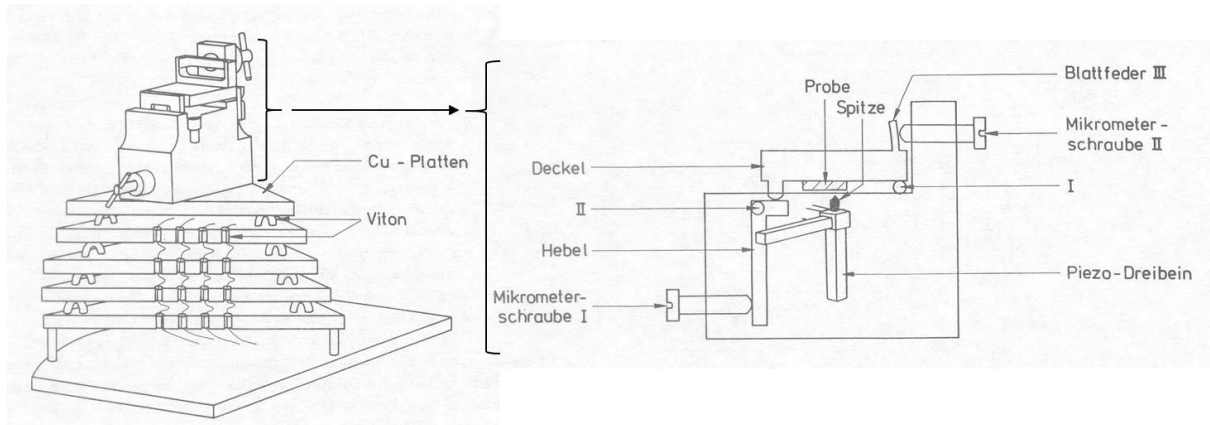


Abbildung 7: Darstellung des gesamten STM-Aufbaus (linke Seite) mit Detailansicht der Probenannäherung (rechte Seite) (Einzelabbildungen von Wintterlin^[194]).

Zur Schwingungsentkopplung dienen erneut Kupferplatten auf Viton-Schnüren (Abbildung 7), sowie pneumatische Beine. Die Probengrobannäherung geschieht mit Mikrometerschraube (Mikrometerschraube I in Abbildung 7) und Stereolupe. Die Bewegung der Tunnelspitze in alle drei Raumrichtungen gelingt über ein Piezo-Dreibein, welches die Tunnelspitze trägt (rechte Seite in Abbildung 7). Zur Feinannäherung bis zum Tunnelkontakt wird im Wechsel mit Mikrometerschraube und dem Hub der Piezokeramik gearbeitet. Die besondere Bauweise (klein, leicht, starre Verbindungen)^[194] führt zu einer sehr hohen Eigenfrequenz (etwa 3 kHz), wodurch die Aufnahme von STM-Bildern mit Videorate möglich wird (bis zu 20 Bilder pro Sekunde). Dieser spezielle Modus wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet. Der Tunnelstrom wird mit einem nicht-kommerziellen I/V-Konverter gewandelt und verstärkt. Die Datenaufzeichnung und Auswertung erfolgt wie unter Kapitel 2.2.1 Tieftemperatur-STM-Apparatur beschrieben.

2.2.3 Hochdruck-STM-Apparatur

Diese Apparatur bietet durch ihre spezielle Konstruktion die Möglichkeit, Rastertunnelmikroskopie unter erhöhten Drücken und bei hohen Temperaturen durchzuführen. Weltweit existiert derzeit lediglich eine Handvoll experimenteller Aufbauten, die dies prinzipiell ermöglichen.

Die Hochdruck-STM-Apparatur, aufgebaut von Rößler und Wintterlin, ist ein duales Setup, bestehend aus zwei durch ein Transferrohr mit UHV-Handschiebeventil verbundenen UHV-Kammern, der Präparationskammer (Basisdruck $1 \cdot 10^{-10}$ mbar) und der STM-Kammer (Basisdruck $9 \cdot 10^{-10}$ mbar), zwischen denen mittels eines Transferstabs ein luftfreier Probentransfer möglich ist. Der Grundaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt.

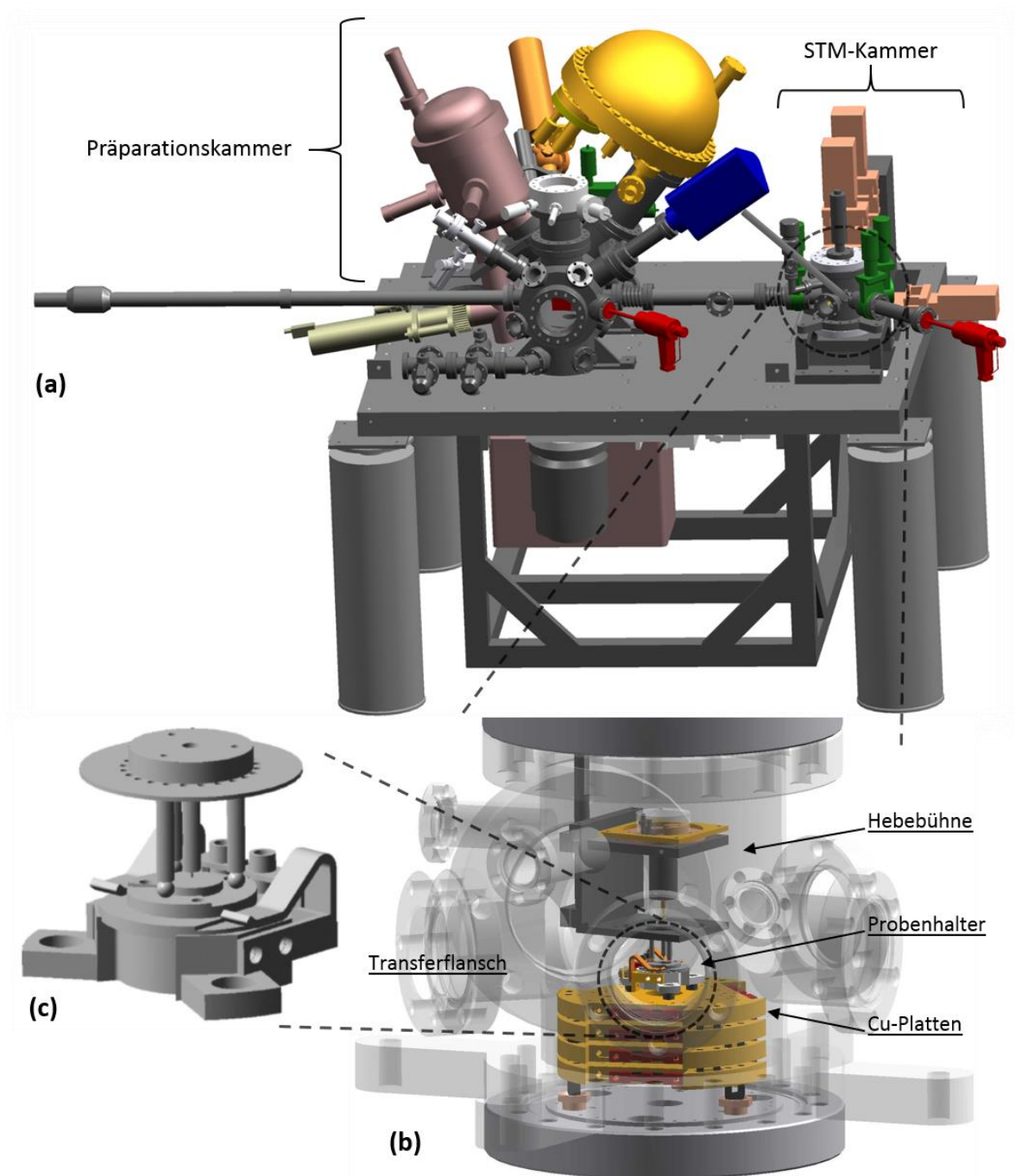


Abbildung 8: Darstellung der Hauptkomponenten der Hochdruck-STM-Apparatur (Einzelbilder von Rössler *et al.*^[195]) mit: (a) Linker Teil: Präparationskammer mit LEED und *sputter gun* (hellgrau), QMS (violett), XPS-Aufbau mit den Komponenten: Röntgenquelle (hellgrün), Monochromator (rosa), Halbkugelanalysator mit Detektor (gelb). Rechter Teil: STM-Kammer mit Schiebern (lachsfarben). Greifarme (*wobble sticks*) in Rot. (b) STM-Kammer mit *beetle-type* STM. (c) *beetle-type* STM.

Abbildung 9 liefert eine Schemazeichnung der wichtigen Komponenten der Gesamtapparatur in ihrem aktuellen Aufbau. Nach einem Umbau, durchgeführt von Sebastian Böcklein, besteht eine Verbindung zwischen QMS-Trakt der Präparationskammer und der STM-Kammer.^[196] Diese Verbindung ermöglicht es, durch ein Leck-Ventil einen kleinen Teil der Gasatmosphäre der STM-Kammer zu entnehmen und mit dem QMS der Präparationskammer zu analysieren.

Somit kann die Produktgasentwicklung einer in der STM-Kammer ablaufenden Reaktion nachgewiesen werden.

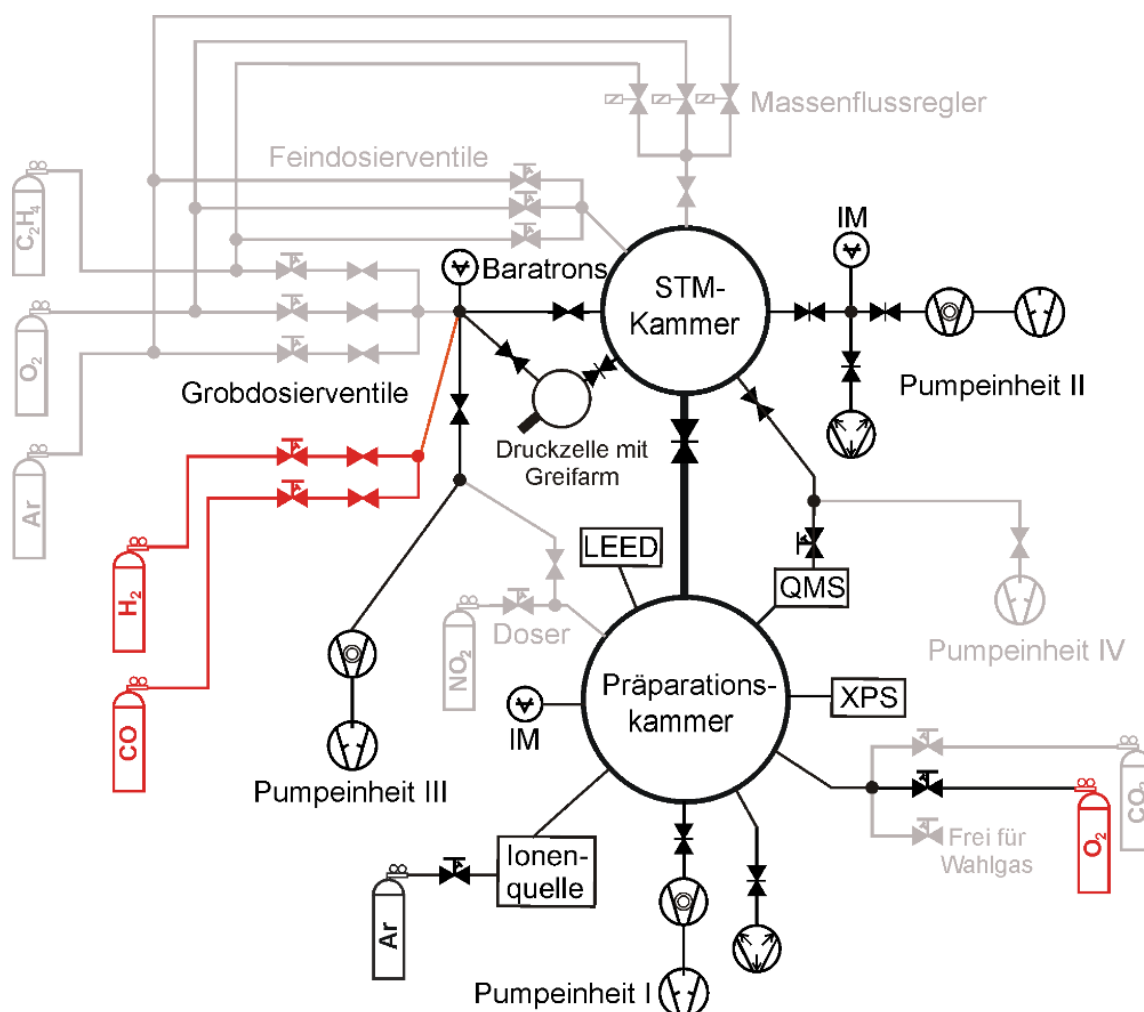


Abbildung 9: Schemazeichnung der Hochdruck-STM-Apparatur (überarbeitete Version einer Darstellung von Böcklein^[196]). In dieser Arbeit relevanter Aufbau (schwarz) mit eigenen Umbauten (rot). Zusätzlich ist der im Rahmen dieser Arbeit nicht relevante Teil des Aufbaus (grau) dargestellt.

In der Präparationskammer wird die Probe mit einem Greifarm zwischen Transferstab, Magazin und einem Manipulator bewegt. Der Manipulator erlaubt die Probenpositionierung zum Transfer, Sputtern (Ionenquelle: *ISE 10, Omicron*) und den verschiedenen analytischen Methoden. Auch hier kann die Probe mit einem Wolframfilament mit Elektronenstoß und angeschlossenem PID-Regler im Manipulator geheizt werden. Zur Analytik stehen eine LEED-Optik (*ErLEED 1000-A, SPECS*) und ein QMS (*QMA/QMS 200, Pfeiffer-Vacuum*) mit differentiell gepumpten TDS-Trakt zur Verfügung. Weiterhin beinhaltet die Kammer einen XPS-Aufbau aus Röntgenquelle mit Monochromator (*XM 1000 MkII, Omicron*) und Halbkugelanalysator mit Detektor (*Phoibos 100, SPECS*). Über Leck-Ventile lassen sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau die Gase O₂ (Reinheit: 99.995 Vol.%, *Linde Minican*) und

Ar (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Linde Minican*) dosieren. Die ebenfalls angeschlossenen Gase CO₂ und NO₂ wurden nicht genutzt.

In der STM-Kammer dient ein weiterer Greifarm zur Übergabe der Probe zwischen Transferstab und STM. Der Greifarm sitzt in einer Druckzelle, die durch ein Handschiebeventil von der STM-Kammer getrennt und mit Pumpeinheit III separat gepumpt werden kann (Abbildung 9). Dieser Aufbau ermöglicht neben dem Probentransfer zwischen dem UHV-Teil und der STM-Zelle das einfache Einschleusen von Proben in das System, ohne die Kammer belüften zu müssen. Die STM-Kammer (Abbildung 8) enthält ein *beetle-type* STM [Abbildung 8 (b) und (c)] mit Hebebühne, Probenhalter und gestapelten Kupferplatten. Detaillierter Aufbau und Funktionsweise wurden bereits unter Kapitel 2.2.1 Tieftemperatur-STM-Apparatur beschrieben. Anstelle von Edelstahlkugeln befinden sich hier Rubinkugeln an den Enden der äußeren Piezokeramiken. Dies soll ein Kaltverschweißen bei Verwendung von Edelstahlprobentellern verhindern. Die Tunnelspitze besteht aus einer Pt/Ir-Legierung. Sie wurde durch elektrochemisches Ätzen eines 0.25 mm dicken Pt/Ir-Drahtes (Pt80/Ir20) erhalten.^[197] Die Probenheizung im STM geschieht nicht durch Filament-Heizung sondern mithilfe eines Infrarot-Diodenlasers (*LDD 50, LIMO*, $\lambda = 808$ nm). Dadurch ist es möglich, die Probe auch bei hohen Drücken zu heizen. Zusätzlich zur Druckmessung unter UHV-Bedingungen mit Ionisationsmanometer sind zwei Baratronen (*Typ 121 A, MKS*) mit den Druckbereichen etwa 0.0001 – 1 mbar und 5 – 1000 mbar angeschlossen.

Über das Edelstahlrohrleitungssystem lassen sich Gase bis zu einem Druck von 1 bar in die Kammer einleiten. Der in Abbildung 9 grau dargestellte Teil fand in dieser Arbeit keine Anwendung. Lediglich wurde in wenigen Experimenten Ar (Reinheit: 99.9993 Vol.%, *Linde* Druckgasflasche) durch das Grobdosierventil in die Kammer geleitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue Gasleitungen (*Swagelok*, 4 mm Rohrrinnendurchmesser) an der STM-Kammer angebracht. Durch Grobdosierventile lassen sich nun CO (Reinheit: 99.97 Vol.%, *Linde Minican*) und H₂ (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Linde Minican* oder *Messer* Druckgasdose; bzw. Reinheit: 99.9999 Vol.%, *Air Liquide* 200 bar Druckgasflasche) dosieren.

Der Probenaufbau für die Hochdruck-STM-Apparatur ähnelt dem Aufbau für die unter Kapitel 2.2.1 beschriebene Tieftemperatur-STM-Apparatur. Die Temperaturmessung erfolgt ebenso über ein Typ-K-Thermoelement. Der Aufbau wurde bereits detailliert beschrieben.^[196] Abweichend davon wurden in dieser Arbeit Probenteller aus Molybdän, nicht Edelstahl, verwendet. Hintergrund ist, dass die Stahlkomponenten Eisen und Nickel als für die Fischer-Tropsch-Reaktion aktive Metalle bekannt sind.^[11] Als Proben dienten ein Co(0001)-Einkristall und ein einkristalliner Cobalt-Film der Orientierung (0001). Für den einkristallinen Film wurde eine zusätzliche Halterung entworfen (Abbildung 10), um einen Aufbau analog zum Einkristall zu ermöglichen. Die exprimierte Fläche (10.2 mm²) ist dadurch um 48 % kleiner als jene des Einkristalls. Dies ist für Umsatzmessungen nahe der Nachweisgrenze ein Nachteil.

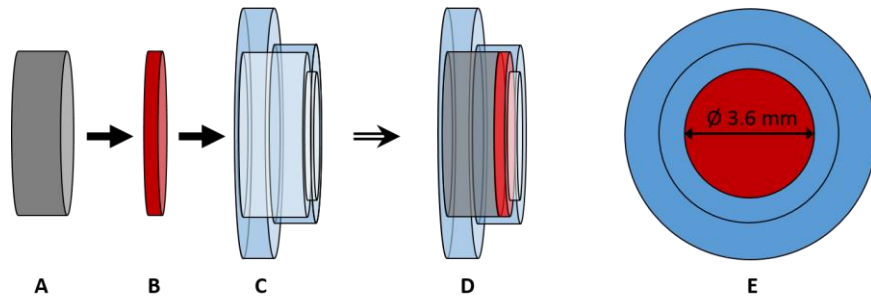


Abbildung 10: Halterung für die einkristallinen Filme. A: Molybdän-Bodenplatte; B: Probe mit einkristallinem Film; C: Molybdän-Deckel; D: Gesamtaufbau; E: Draufsicht.

2.2.4 XPS-Kammer

An dieser UHV-Apparatur wurden XPS-Messungen an den Proben aus dem Testreaktor (Kapitel 2.3) durchgeführt.

Es handelt sich bei dem Aufbau um eine modifizierte Standardkammer der Firma VSW. Nach einem früheren Umbau verfügt die Apparatur über eine Schleuse mit separater Pumpeinheit und Druckmessung, welche über ein Handschiebeventil mit der UHV-Kammer verbunden ist. Ein Transferstab ermöglicht den Proben transfer in die Kammer. Dort wird die Probe von einem Manipulator aufgenommen. Die UHV-Kammer hat einen Basisdruck von etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Verfügbar ist eine Ionenquelle (AS10, VSW) zum Sputtern, welche über ein Leck-Ventil mit Ar (Reinheit: 99.999 Vol.%, Linde Minican) versorgt wird. Die Kammer enthält ein QMS zur Restgasanalyse und ein XPS-Setup. Die nicht monochromatisierte Röntgenquelle (TA10, VSW) erlaubt die Einstrahlung von wahlweise Al K_{α} - (1486.7 eV) oder Mg K_{α} -Strahlung (1253.6 eV). In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Mg-Quelle verwendet. Die erzeugten Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator (HA100, VSW) energiesepariert und durch einen Kanalelektronenvervielfacher detektiert. Eine zusätzliche Elektronenkanone ermöglicht die Durchführung von AES. Die Proben werden auf einem Probenteller aus Edelstahl fixiert. Dazu werden Laschen aus Tantal über zwei Ecken der Probe gedrückt und durch Punktschweißung am Probenteller befestigt.

2.3 TESTREAKTOR

Mithilfe des Testreaktors wurden Umsatzmessungen zur Methanisierung aus Synthesegas an polykristallinen Cobalt-Folien und einkristallinen Cobalt-Filmen durchgeführt. Es wurden daher vor allem wichtige Vorinformationen für die Durchführung von *in situ*-STM-Messungen erworben.

Die Apparatur wurde bereits im Detail beschrieben.^[196, 198] Der Aufbau lässt sich in drei Hauptkomponenten unterteilen: ein Edelstahlrohrleitungssystem zur Durchleitung der Gase (*Swagelok*), einen geheizten Reaktionsraum aus Quarzglas und eine UHV-Kammer (QMS-Kammer in Abbildung 11) zur Analyse des Reaktionsgases per QMS (Abbildung 11).

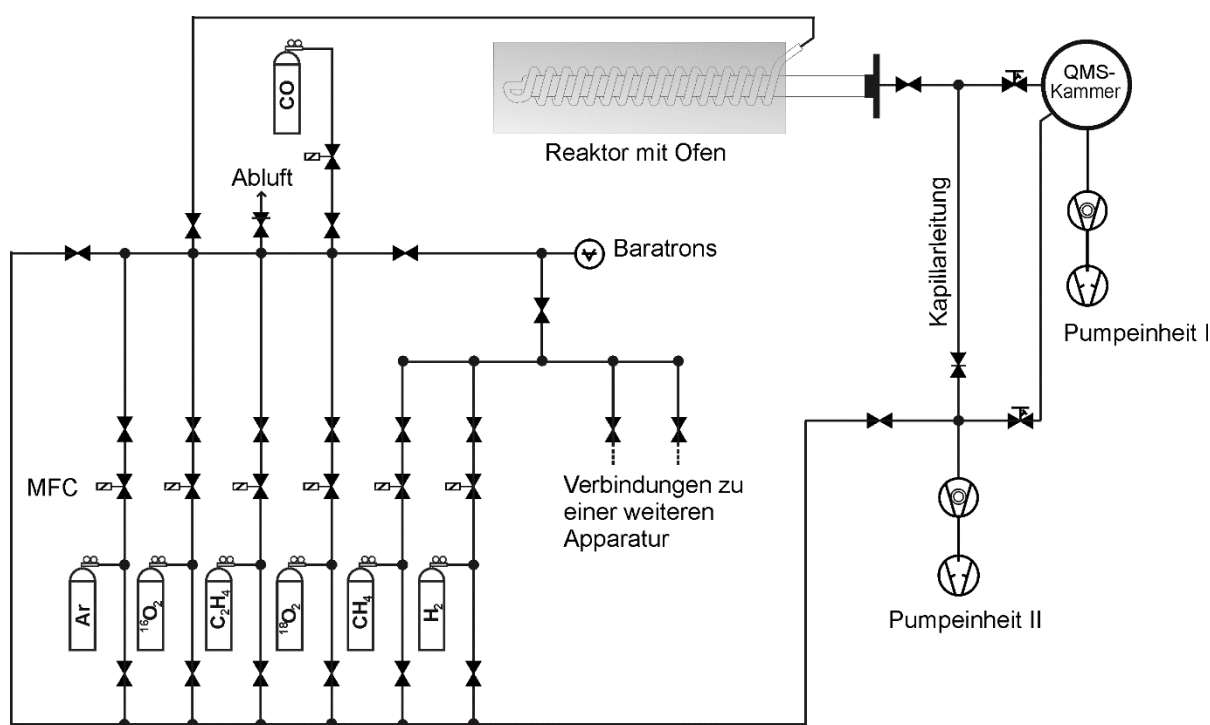


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Testreaktor-Apparatur (aktualisierte Version einer Darstellung von Böcklein^[196]).

Das Rohrleitungssystem besteht aus Gaszuleitung, Gasableitung und Spülleitung. Die Spülleitung (6 mm Rohrrinnendurchmesser) verbindet das Gaszuleitungssystem mit Pumpeinheit II. Beide Pumpeinheiten bestehen aus Turbomolekularpumpe, Zeolithfalle und Drehschieberpumpe. Von den zur Verfügung stehenden Gasen der Gaszuleitung (4 mm Rohrrinnendurchmesser) wurden Ar (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Air Liquide*), CH₄ (Reinheit: 99.95 Vol.%, *Linde*), H₂ (Reinheit: 99.999 Vol.%, *Linde*) und ¹⁶O₂ (Reinheit: 99.995 Vol.%, *Air Liquide*) eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine zusätzliche CO-Leitung aufgebaut. CO befindet sich in einer Druckgasdose (Reinheit: 99.97 Vol.%, *Linde* oder Reinheit:

99.997 Vol.%, *Air Liquide*) mit Vordruckventil (0.5 barü). Alle anderen Gase befinden sich in Druckgasflaschen. Gasflüsse werden an Massenflussreglern (MFC in Abbildung 11) der Firma *Bronkhorst* eingestellt. Der Druck wird von zwei Baratronen (*Typ 121A, MKS*) mit sich überschneidenden Druckbereichen (0.05-10 mbar und 5-1000 mbar) gemessen.

Um quantitative Aussagen über Reaktivitäten treffen zu können, wurden die Flüsse der verwendeten Massenflussregler für ausgewählte Einstellungen kalibriert. Dazu wurden die Gase bei Raumtemperatur (293.15 K) in die abgeschlossene, evakuierte Apparatur mit bekanntem Volumen (212 cm³) geleitet. Aus dem zeitlichen Verlauf des Druckanstiegs in Abhängigkeit des eingestellten Sollflusses m , konnten die tatsächlichen Flüsse Q bestimmt werden:

$$Q = m \frac{\text{mbar}}{\text{min}} \cdot \frac{212 \text{ cm}^3}{1013.25 \text{ mbar}} \cdot \frac{273.15 \text{ K}}{293.15 \text{ K}} \quad (\text{Gleichung 1}).$$

Die Flüsse sind dabei in „Standardkubikzentimetern“ (sccm), oder „Milliliter normal“ (mln) angegeben. 1 sccm entspricht einem Teilchenfluss von 1 cm³ eines idealen Gases bei Standardbedingungen (273.15 K; 1013.25 mbar) pro Minute:

$$1 \text{ sccm} = 1 \text{ mln} \triangleq 2.687 \cdot 10^{19} \frac{\text{Teilchen}}{\text{min}} \quad (\text{Gleichung 2}).$$

Die Kalibrierung wurde für CH₄, H₂, CO und Ar durchgeführt. Die Massenflussregler für H₂ und CO sind austauschbar und wurden im Laufe der Arbeit gewechselt. Ein Regler (MFC1) besitzt einen nominellen Maximalfluss von 10 sccm, der Zweite (MFC2) 100 sccm. Die Regler wurden für beide Gase kalibriert.

Der Quarzglasreaktor ist an der Gaseinlassseite über einen *ULTRA-TORR*-Verbinder (*Swagelok*) mit dem Rohrleitungssystem verbunden. Das Gas wird zunächst durch eine Aufheizwendel geleitet (250 cm Länge, 4 mm Innendurchmesser) und anschließend durch den Reaktionsraum (50 cm Länge, 14 mm Innendurchmesser). Es folgen ein Quarzglas-Durexglas-Übergang und ein Glas-Metallübergang (10 cm Länge). Ein CF16-Flansch schafft die Verbindung zur Gasableitung. Der Reaktor befindet sich in einem Temperaturprogrammierbaren Röhrenofen. In diesem sind mittig zwei Typ-K-Thermoelemente an der Reaktorwand eingeführt. Ein Thermoelement liefert die Temperatur für den Heizregler, die Thermospannung des Zweiten wird verstärkt und während der Experimente am QMS-Messkopf mit aufgezeichnet. Eingesetzte Katalysatoren werden im Ofen mittig auf Höhe der Temperaturmessung platziert. Der Temperaturgradient im Ofen für ausgewählte Temperatureinstellungen, ist in Abbildung 12 dargestellt. Für die größte der eingesetzten Proben von 9 cm Länge ergibt sich bei einer Solltemperatur von 600 °C ein Temperaturgradient über die Probe von etwa 20 °C.

Tabelle 1: Darstellung der Ergebnisse aus den Kalibriermessungen der Massenflussregler (MFC) für unterschiedliche Gase und Einstellungen.

MFC	Einstellung [%Maximalfluss]	Sollfluss [sccm]	Ist-Fluss [sccm]
Ar	5	0.075	0.029
	8	0.12	0.0763
	75	1.125	1.042
CH ₄	10	1	0.9124
CO (MFC1)	1.5	0.15	0.1058
	2	0.2	0.2597
	3	0.3	0.1978
	5	0.5	0.3878
CO (MFC2)	0.6	0.6	0.4277
	1	1	0.8154
H ₂ (MFC1)	5	0.5	0.3559
	10	1	0.8659
	20	2	1.806
	100	10	9.389
	valve fully open	keine Angabe	108.51
H ₂ (MFC2)	1	1	0.9358
	2	2	1.8751
	5	5	4.7339
	10	10	9.5667

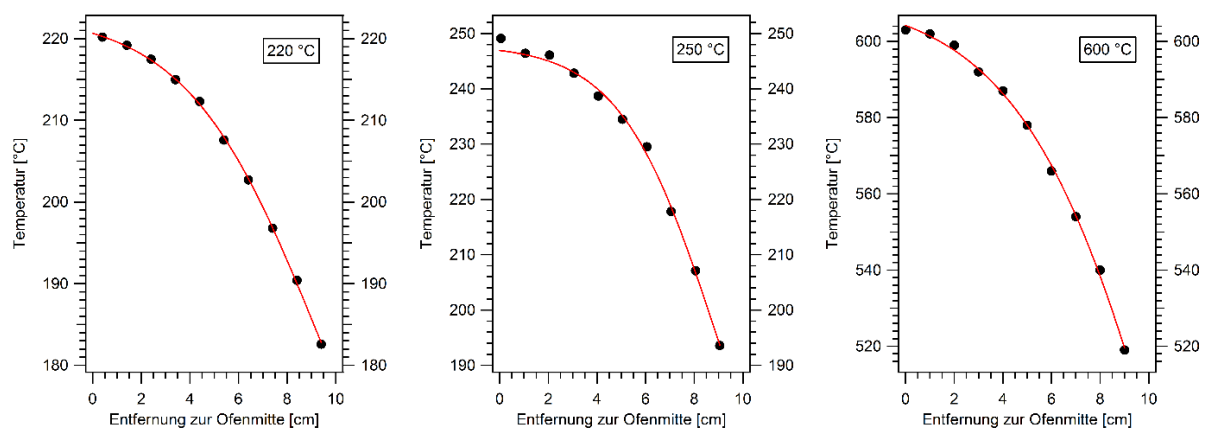


Abbildung 12: Darstellung des Temperaturgradienten im Röhrenofen bei Solltemperaturen von 220 °C, 250 °C und 600 °C (von links nach rechts). Messwerte in schwarz.

Als Heizregler dient ein programmierbarer PID-Regler. Für die Durchführung Temperaturprogrammierter CO-Desorptionen wurde eine möglichst hohe Heizrate benötigt. Die Temperaturerhöhung wurde daher nicht programmiert, sondern mit maximaler Heizrate durchgeführt. Im Bereich von etwa 50 – 450 °C ergab sich eine hinreichend lineare Heizrampe mit einer mittleren Steigung von 0.7 °C/s, bei höheren Temperaturen flachte die Kurve ab (Abbildung 13).

Die Ableitung des Reaktionsgases läuft über eine Kapillarleitung (1.6 mm Rohrrinnendurchmesser) in Pumpeinheit II. Eine kleine Fraktion des Reaktionsgases wird durch ein Leck-Ventil in die QMS-Kammer geleitet. Die QMS-Kammer wird durch Pumpeinheit I evakuiert. Sie ist ausgestattet mit einem Ionisationsmanometer (*AML*) zur Druckmessung und einem QMS (*QMA/QMS 200, Pfeiffer-Vacuum*) zur Analyse des Gasgemisches.

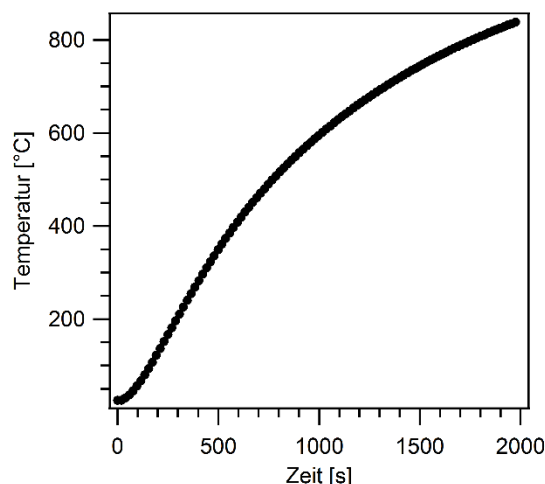


Abbildung 13: zeitlicher Temperaturverlauf im Reaktor bei maximaler Ofenheizrate.

3 ANALYTISCHE METHODEN

3.1 STM

Die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* = STM) durch Binnig und Rohrer bei *IBM*^[199] wurde 1986 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Diese lokale Methode ermöglicht die Realraumdarstellung von Oberflächen mit atomarer Auflösung.^[200] Eine dünne Metallspitze wird im Abstand von etwa 1 nm über eine leitende Oberfläche bewegt. Eine konstante, zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung (Tunnelspannung) induziert dabei einen Stromfluss (Tunnelstrom), dessen Intensität von der ortsabhängigen Beschaffenheit der Probenoberfläche beeinflusst wird. Physikalische Grundlage für das Auftreten des Tunnelstroms ist der quantenmechanische Tunneleffekt. Da keine freien Elektronen partizipieren, ist diese Methode nicht auf Vakuum-Bedingungen beschränkt.^[200] Damit bietet sie auch ein mächtiges Instrument zur *in situ*-Untersuchung heterogen-katalysierter Reaktionen. Die Tunnelmikroskopie bildet die Hauptmethode dieser Arbeit. Sie diente zur Abbildung einkristalliner Cobaltoberflächen sowohl im UHV als auch unter katalytisch relevanten Bedingungen. Der Aufbau der eingesetzten Tunnelmikroskope ist unter Kapitel 2.2 Ultrahochvakuumapparaturen beschrieben.

Zur Bildgebung sind zwei verschiedene Betriebsmodi üblich. Im sogenannten *constant height mode* wird die Spitze in konstanter Höhe über die Probenoberfläche bewegt und die Intensität des Tunnelstroms ortsabhängig aufgezeichnet. Dieser Modus benötigt keine Regelschleife und wird dadurch in der Bildwiederholrate lediglich von den mechanischen Eigenfrequenzen des Aufbaus beschränkt. Sobald jedoch die Höhendifferenzen der Probentopographie im Bereich des Spitzen-Probenabstandes liegen, besteht die Gefahr des mechanischen Kontakts von Probe und Spitze.^[200] In dieser Arbeit wurde ausschließlich der zweite Modus, der *constant current mode*, angewendet. Dabei wird der Tunnelstrom von einem elektronischen Regelkreis konstant gehalten. Das dreidimensionale STM-Bild wird aus der Messung des Reglersignals (z-Koordinate) in Abhängigkeit der lateralen Position der Spitze relativ zur Probenoberfläche (x- und y-Koordinate) erhalten. Die präzise Bewegung der Spitze auf atomarer Skala ist mit Hilfe von Piezokeramiken möglich.^[201]

Das einfachste Modell beschreibt elastisches Tunneln eines Elektrons der Energie E und der Masse m durch eine rechteckige Potentialbarriere der Höhe V_0 und der Breite s (Teilchen im Kasten). Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung liefert für die Tunnelwahrscheinlichkeit T :

$$T \propto e^{-2\kappa s} \quad (\text{Gleichung 3}).$$

Die Abklingrate κ ergibt sich zu:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (\text{Gleichung 4}).$$

Der Term $V_0 - E$ ist dabei die Höhe der Barriere. Bei einer nicht-rechteckigen Barriere kann man einen Effektivwert Φ_{eff} ansetzen. Die Intensität des Tunnelstroms I_t ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit T . Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Probenabstand s führt zu der sehr hohen räumlichen Auflösung des STM, welche letztendlich durch die Geometrie der beteiligten Atomorbitale der Spitze begrenzt ist.^[200] Da der Tunnelstrom nicht nur von der Geometrie der Oberfläche abhängt sondern auch von der lokalen Zustandsdichte am Fermi-niveau [$LDOS(E_F)$, *Local Density Of States*], erhält man kein rein topographisches Bild der Probe, sondern eine Überlagerung aus Topographie und elektronischer Struktur. Geometrie und elektronische Struktur der Tunnelspitze sind unbekannt, es wird jedoch im Allgemeinen eine kugelförmige Geometrie des vorderen Endes der Spitze und eine konstante Zustandsdichte angenommen. Für die Intensität des Tunnelstroms I_t ergibt sich dann folgende Proportionalität:

$$I_t \propto U_t \cdot LDOS(E_F) \cdot e^{-2\kappa s} \quad (\text{Gleichung 5}).^{[202]}$$

Eine graphische Veranschaulichung liefert das Energieschema des Tunnelprozesses in Abbildung 14. Hier liegt der negative Pol der Tunnelspannung U_t an der Probe an. Das Fermi-Niveau E_F der Probe ist um den Betrag eU_t (e = Elementarladung) relativ zu E_F der Spitze erhöht. Im Bandstrukturmodell wird dann von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze „getunnelt“. Der Einfluss der Bandstruktur der Probe ist in Abbildung 14 mit einer roten Kurve angedeutet, welche deren elektronische Zustandsdichte ($LDOS$) symbolisiert. Wird die Tunnelspannung erhöht, tragen weitere besetzte Zustände der Probe aus tieferen Energieniveaus zum Tunnelstrom bei. Da allerdings die Zustandsdichte für verschiedene Energieniveaus variiert, steigt der Tunnelstrom nicht zwingendermaßen linear mit der Tunnelspannung.

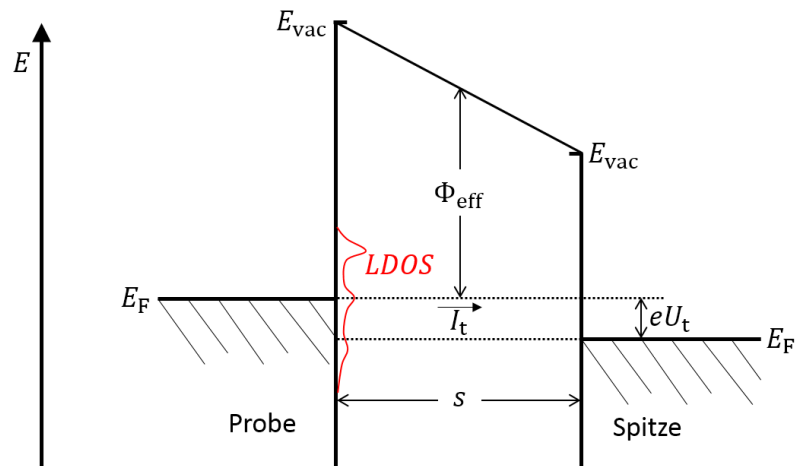


Abbildung 14: Energiediagramm zur graphischen Darstellung der Abhängigkeiten des Tunnelstroms.

Die Differenz von Vakuum-Niveau E_{vac} und E_{F} beschreibt jeweils die Austrittsarbeit von Probe und Spitze. Φ_{eff} markiert die effektive Tunnelbarriere. Aufgrund des Einflusses von Bildpotentialen für kleine Spitzen-Proben-Abstände ($5 - 10 \text{ \AA}$) ist Φ_{eff} kleiner als die Austrittsarbeit.^[200]

3.2AES

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wurde in dieser Arbeit zur chemischen Charakterisierung einkristalliner Cobaltoberflächen an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1) und der Video-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.2) eingesetzt.

Abbildung 15 zeigt den Aufbau des an der Tieftemperatur-STM-Apparatur verwendeten Auger-Spektrometers der Firma Varian.^[203] In der Elektronenkanone werden Elektronen durch Glühemission erzeugt und auf die Probenoberfläche beschleunigt (hier mit 3 kV). Von der Probe emittierte Auger-Elektronen passieren den Raum zwischen innerem und äußerem Zylinder. In Abhängigkeit der variablen, zwischen den Zylindern angelegten Spannung gelangen Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie durch die Auslassöffnung und werden am dahinter befindlichen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert.

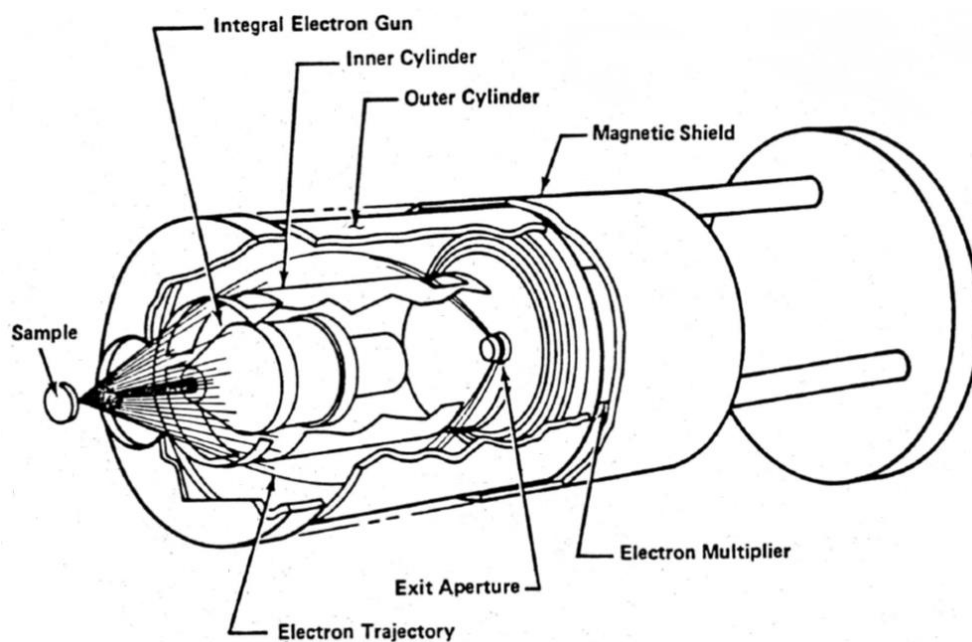


Abbildung 15: Darstellung eines Auger-Spektrometer-Systems der Firma Varian mit Probe (*Sample*), Elektronentrajektorien (*Electron Trajectory*), innerem und äußerem Zylinder (*Inner, Outer Cylinder*), Auslassöffnung (*Exit Aperture*), magnetischer Abschirmung (*Magnetic Shield*) und Sekundärelektronenvervielfacher (*Electron Multiplier*).^[203]

Die Bestrahlung eines Festkörpers mit Elektronen im Bereich von 1 – 10 keV führt zur Ionisierung äußerer und innerer Schalen oberflächennaher Atome (Abbildung 16, linke Seite). Bei der Relaxation wird das entstandene „Loch“ einer inneren Schale von einem energetisch höheren Elektron aus einer höheren Schale gefüllt. Die dabei frei werdende Energie führt entweder zu Röntgenfluoreszenz oder zur Emission eines Auger-Elektrons. Im Falle der

Röntgenfluoreszenz wird die Energie nach $\Delta E = h\nu$ als Röntgenstrahlung emittiert (Abbildung 16, Mitte). Beim Auger-Prozess wird die Energie stattdessen auf ein weiteres Elektron übertragen, welches das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlässt (Abbildung 16, rechte Seite).^[204]

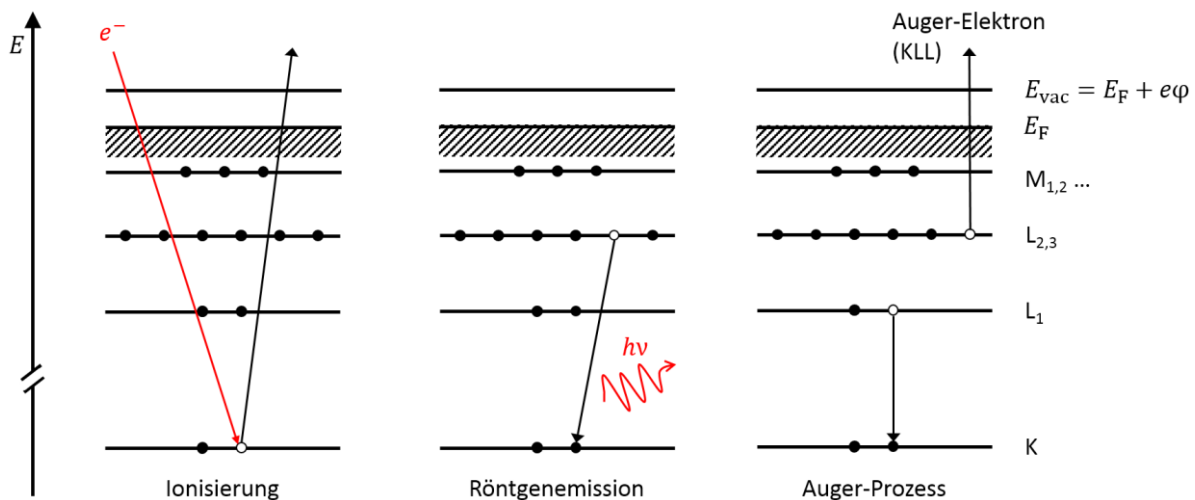


Abbildung 16: Energieschema im Schalenmodell von Ionisierungsvorgang (linke Seite) und Relaxation unter Röntgenfluoreszenz (Mitte) und Relaxation unter Emission eines Auger-Elektrons (rechte Seite).

Am Auger-Prozess sind somit insgesamt drei Elektronen beteiligt. Im Beispiel in Abbildung 16 schlägt ein eingestrahltes Elektron ein Elektron der K-Schale (Hauptquantenzahl $n = 1$) heraus (Ionisierung). Ein zweites Elektron aus der L-Schale ($n = 2$) füllt diesen Platz. Der Index 1 (L_1) gibt das Orbital nach 1,2,3,4,... (für $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, ...) an. Die beim Relaxationsprozess freiwerdende Energie wird auf das dritte Elektron ($L_{2,3}$) übertragen, welches das Atom verlässt und als Auger-Elektron nachgewiesen wird. Die Bindungsenergie $E_{L_{2,3}}$ entspricht dabei aufgrund des Elektronenlochs in L_1 nicht der Energie im Grundzustand. Der beschriebene Übergang wird nach üblicher Konvention als $KL_1L_{2,3}$ bezeichnet. Die Auger-Energie $E_{KL_1L_{2,3}}$, also die kinetische Energie des Auger-Elektrons, ergibt sich demnach zu:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (\text{Gleichung 6}).$$

Dieser Ausdruck ist nicht exakt, da die Austrittsarbeit $e\phi$ und die Relaxationen des ionisierten Zustandes nicht berücksichtigt sind. Dennoch ist die Auger-Energie ausschließlich durch die atomaren Energieniveaus determiniert und somit elementspezifisch.^[205] Zur Analyse benutzt werden Auger-Elektronen im Energiebereich zwischen etwa 100 und 1000 eV. Die geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper für Elektronen in diesem Energiebereich ($\approx 10 - 20 \text{ \AA}$), bedingt die hohe Oberflächensensitivität dieser Methode.

Wegen des hohen Untergrunds an Sekundärelektronen wird, wie bereits unter Kapitel 2.2.1 Tieftemperatur-STM-Apparatur beschrieben, das abgeleitete Spektrum (dI/dE), also die

Ableitung der gemessenen Intensität nach der kinetischen Energie der Elektronen, betrachtet. Auger-Spektren haben daher eine typische abgeleitete Form. Anhand der Position des Peaks wird das chemische Element bestimmt. Die Energie des Übergangs entspricht nach üblicher Konvention der Position des Minimums im abgeleiteten Spektrum.^[206] Die Beeinflussung des Signals durch den chemischen Zustand des Elements kann aufgrund der geringen Energieauflösung der Messmethode oft nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet der Kohlenstoff-KVV-Übergang (V steht für Valenzband). Hier gelingt anhand der Peakform eine Unterscheidung zwischen carbidischer und graphitischer Spezies (Abbildung 17).^[207, 208]

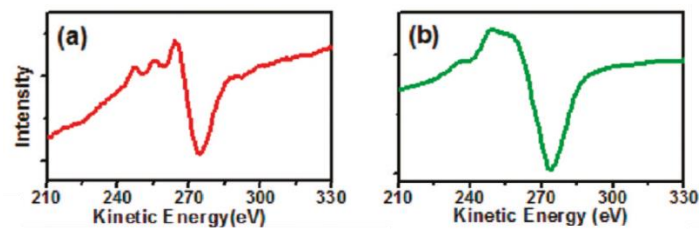


Abbildung 17: Auger-Spektren des KVV-Übergangs von (a) carbidischem Kohlenstoff (Oberflächencarbide) und (b) graphitischem Kohlenstoff (Graphen) auf Ni(111).^[207]

Mithilfe der spezifischen Sensitivitätsfaktoren S_X (bezogen auf das Element X und den spezifischen Auger-Übergang) und der Peak-zu-Peak-Amplituden der abgeleiteten Intensitäten A_{pp} sind zudem quantitative Aussagen zugänglich. Die S_X -Werte wurden relativ zu einem Ag-Standard bestimmt.^[209]

In dieser Arbeit wurden vornehmlich Cobaltoberflächen gemessen. Als Referenz wurde die Peak-zu-Peak-Amplitude des Co-LMM-Übergangs bei einer kinetischen Energie E_{kin} von 775 eV verwendet.^[209] Die mittlere freie Weglänge der Elektronen dieser Energie λ beträgt in elementarem Cobalt etwa 12.08 Å (Tabelle 2).

Tabelle 2: Mittlere freie Weglängen von Elektronen in Cobalt.

	E_{kin}	775 eV	704 eV	Quelle
λ [Å]		12.81	11.96	berechnet ^[210]
		12.43	11.59	berechnet ^[211]
		8.91	8.55	experimentell bestimmt (Al-Referenz) ^[212]
		14.18	13.45	experimentell bestimmt (Pd-Referenz) ^[212]
$\bar{\lambda}$ [Å]		12.08	11.39	Mittelwert

Der Schichtabstand d in Co(0001) beträgt 2.03 Å. Für senkrechten Elektronenaustritt berechnet sich die Dämpfung pro Lage p nach:

$$p = e^{-d/\lambda} \quad \text{(Gleichung 7).}$$

Die Zahl der detektierten Atomlagen Λ_{Co} ergibt sich durch Summation:

$$\Lambda_{\text{Co}} = \sum_{i=0}^{\infty} p^i = (1 - e^{-d/\lambda})^{-1} \quad (\text{Gleichung 8}).$$

Man erhält $\Lambda_{\text{Co}}^{775 \text{ eV}} = 6.47$ Lagen. Unter der Annahme, dass alle gemessenen Fremdelemente, zum Beispiel eines Adsorbats, auf der Oberfläche befindlich sind und deren Beitrag zur Dämpfung vernachlässigbar ist, lässt sich der Bedeckungsgrad θ eines Adsorbats X in Prozent Monolagen [%ML] bezogen auf die Co(0001)-Unterlage angeben:^[213]

$$\theta(X) = \Lambda_{\text{Co}}^{775 \text{ eV}} \cdot \frac{A_{\text{pp}}(X)}{A_{\text{pp}}(\text{Co})} \cdot \frac{S_{\text{Co}}}{S_X} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 9}).$$

Tabelle 3: Auger-Energien und relative Sensitivitätsfaktoren S_X ausgewählter Auger-Übergänge von Elementen, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen, bei 3 keV Einstrahlenergie.^[209]

Element	Übergang	Auger-Energie [eV]	gemessene Energie Tieftemperatur STM [eV]	S_X
Y	MNV	127	-	0.02
Zr	MNN	147	-	0.2
S	LMM	152	168	0.85
Cl	LMM	181	200	1.05
Ar	LMM	215	240	1.05
C	KLL	272	305	0.2
N	KLL	379	426	0.35
O	KLL	503	570	0.5
Co	LMM	775	857	0.27

Für Messungen an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (siehe Kapitel 2.2.1) sind zusätzliche Apparate-bedingte Korrekturterme einzuführen (Tabelle 3). Die Auger-Energie E_{Auger} berechnet sich aus der gemessenen Energie E_{gemessen} nach:

$$E_{\text{Auger}} = 0.902 \cdot E_{\text{gemessen}} \quad (\text{Gleichung 10}).$$

Ursache ist vermutlich eine nicht-korrekte Fokussierung des Elektronenstrahls. Der Fehler konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht behoben werden. Zudem wurde festgestellt, dass das CMA-Setup eine energieabhängige Transferfunktion aufweist. Daher müssen die gemessenen Amplituden der abgeleiteten Intensitäten V_{pp} (Peak-zu-Peak in Volt) korrigiert werden:

$$A_{\text{pp}} = V_{\text{pp}} \cdot \left(1 + 2.28 \cdot \frac{E_{\text{gemessen}} - 60 \text{ eV}}{800 \text{ eV}} \right) \quad (\text{Gleichung 11}).$$

3.3 XPS

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) diene zur chemischen Analyse einkristalliner Proben an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) und der am Testreaktor (Kapitel 2.3) eingesetzten Proben an der XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4).

Ein schematischer Aufbau einer XPS-Apparatur mit Monochromator ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Probe wird mit Röntgenstrahlung einer definierten Energie beleuchtet. Die Röntgenstrahlung wird durch Beschuss eines Metalls mit Elektronen erzeugt. An der XPS-Kammer wurde Mg $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung ($h\nu = 1253.6$ eV) verwendet. Die nicht-monochromatische Röntgenquelle hat eine spektrale Linienbreite von etwa 0.8 eV. An der Hochdruck-STM-Apparatur wurde mit Al $K_{\alpha 1,2}$ - ($h\nu = 1486.6$ eV) Strahlung gemessen. Durch Beugung an einem Quarz-Einkristall wird hier monochromatische Al- K_{α} -Strahlung mit einer Linienbreite von etwa 0.4 eV erhalten. Zudem werden dadurch Satelliten der $K_{\alpha 3,4}$ -Linien unterdrückt und der Hintergrundbeitrag durch Bremsstrahlung gesenkt.^[214] Durch Röntgenbeschuss aus der Probe herausgelöste Elektronen werden von einem Linsensystem fokussiert und in einem Halbkugelanalysator energiesepariert. Eine zwischen äußerer und innerer Halbkugel des Analysators anliegende variable Spannung legt fest, bei welcher kinetischen Energie die Elektronen den Analysator passieren können, um vom dahinter befindlichen Kanalelektronenvervielfacher detektiert zu werden.

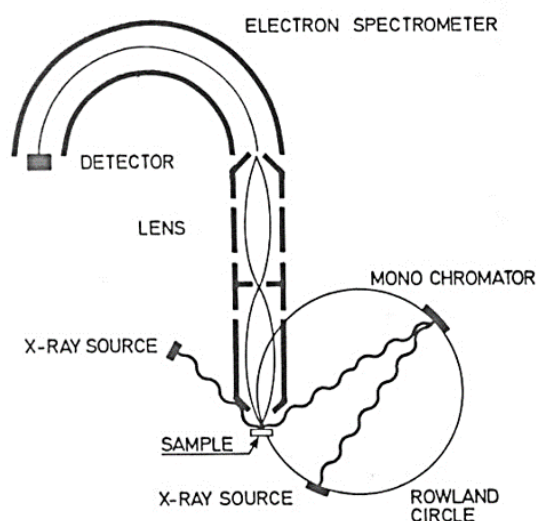


Abbildung 18: Schematischer Aufbau einer XPS-Apparatur mit einfacher Röntgenquelle (X-RAY SOURCE) und Quelle mit Monochromator im Fokuskreis (ROWLAND CIRCLE). Von der Probe (SAMPLE) emittierte Elektronen werden im Linsensystem (LENS) fokussiert, im Halbkugelanalysator (ELECTRON SPECTROMETER) energiesepariert und von einem Kanalelektronenvervielfacher (DETECTOR) detektiert.^[215]

Physikalische Grundlage der XP-Spektroskopie ist der Photoelektrische Effekt. Röntgenstrahlung führt zur Ionisierung von Atomen der Probe (vergleiche hierzu Abbildung 16; es wird nun jedoch die Ionisierung durch ein Photon, nicht durch ein Elektron verursacht). Die kinetische Energie der bei der Photoionisation emittierten Photoelektronen ist die Messgröße in der XP-Spektroskopie. (Zusätzlich werden auch die bei der Relaxation erzeugten Auger-Elektronen detektiert.) Die bei der Emission des Photoelektrons überwundene Bindungsenergie im Atom E_B lässt sich aus der Energie der Röntgenstrahlung $h\nu$, der Austrittsarbeit des Analysators $e\varphi_{sp}$ und der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} berechnen:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\varphi_{sp} \quad (\text{Gleichung 12}).$$

Abbildung 19 veranschaulicht den Zusammenhang in Form eines Energiediagramms. $e\varphi_{sp}$ ist Apparat-spezifisch und aus Kalibriermessungen bekannt [$e\varphi_{sp}(\text{Hochdruck-STM}) = 4.9 \text{ eV}$, $e\varphi_{sp}(\text{XPS-Kammer}) = 5.15 \text{ eV}$]. $h\nu$ ist durch die Röntgenquelle vorgegeben.

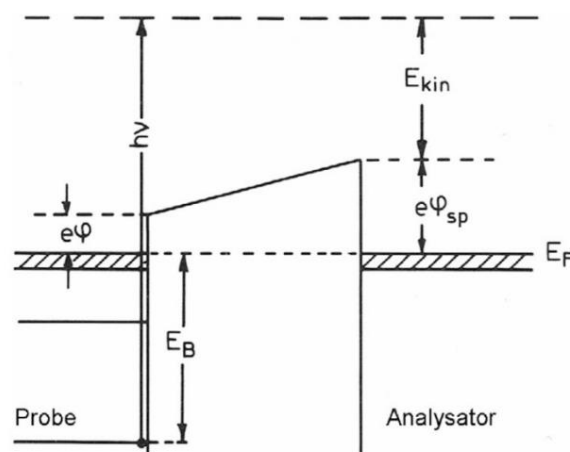


Abbildung 19: Energieschema der XP-Spektroskopie.^[214]

Der Betrag der Bindungsenergie enthält die Information über das gemessene chemische Element. Die Nomenklatur der XPS-Signale erfolgt nach Elementsymbol und anhand des ursprünglichen Atomorbitals des Photoelektrons unter Angabe des Gesamtspins $j = l + s$ des zurückbleibenden Lochs (zum Beispiel: C 1s, Co 2p_{1/2}). Die Photoelektronen der Rumpfniveaus werden zusätzlich vom chemischen Zustand des Atoms (Valenzniveaus) beeinflusst. Dies äußert sich in einer chemischen Verschiebung. In einem Metalloxid beispielsweise werden Valenzelektronen des Metallatoms durch die Bindung zum Sauerstoff vom Metallzentrum „abgezogen“. Man erhält im Vergleich zum reduzierten Metall quasi ein positiv geladenes Metall-Ion. Dies erhöht die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen und führt folglich zu einer größeren Bindungsenergie E_B im Vergleich zum neutralen Atom.^[215] Da allerdings Relaxationsprozesse während der Photoionisation die

Bindungsenergie zusätzlich beeinflussen, entspricht dieses einfache Bild oft nicht dem tatsächlichen Verhalten der chemischen Verschiebung.^[204]

Für quantitative Aussagen müssen die gemessenen Intensitäten betrachtet werden. Die absolute gemessene Intensität I_X eines Elements X wird bestimmt durch die Anzahl der Atome dieser Sorte pro atomarer Lage im detektierten Bereich der Oberfläche N_X und durch verschiedene Apparate-bedingte und elementspezifische Faktoren. I_X lässt sich bei kleiner Eintrittsöffnung des Spektrometers und gleichmäßiger Probenbeleuchtung beschreiben nach:

$$I_X = N_X \cdot \sigma_X \cdot L_A(X) \cdot \Lambda \cdot T \cdot k \quad (\text{Gleichung 13}).$$

σ_X ist der Photoemissionsquerschnitt. Dieser ist eine Funktion der Röntgenenergie, des Elements und des Atomorbitals, aus welchem das Photoelektron stammt.^[216] Der Asymmetrieparameter $L_A(X)$ der emittierten Elektronen für unpolarisierte Röntgenstrahlung ist eine Funktion eines unterschalenabhängigen Asymmetriefaktors β_X ^[216, 217] (abhängig von Kernladungszahl und Orbital) und des Winkels zwischen Röntgenquelle und Analysator γ [γ (Hochdruck-STM-Apparatur) = 66° ^[196], γ (XPS-Kammer) = 75° ^[218]]:

$$L_A(X) = 1 + \frac{1}{2} \beta_X \cdot \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \quad (\text{Gleichung 14}).^[214]$$

Λ ist die Zahl detektierter Atomlagen und somit eine Probenmaterial-abhängige Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen. Für Quantifizierungen wurde in dieser Arbeit, analog zu Kapitel 3.2 AES, Λ_{Co} verwendet.^[210-213] T ist die Transmissionsfunktion der Photoelektronen durch das Spektrometer. An der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) ist T über den zugänglichen Energiebereich konstant und muss daher für die Auswertungen nicht weiter berücksichtigt werden.^[213] An der XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4) wurde folgende empirische Funktion ermittelt:

$$T(E_{kin}/\text{eV}) = 102 \cdot (E_{kin}/\text{eV}) \cdot e^{-0.636} \quad (\text{Gleichung 15}).^[218]$$

k beinhaltet die Detektionseffizienz des Spektrometers, den Fluss der primären Photonen auf die Probenoberfläche und die Abhängigkeit vom Winkel zwischen Detektor und Probenoberflächennormale. Diese Faktoren sind innerhalb einer Messung konstant und unabhängig von Element und Übergang. Da für quantitative Aussagen in dieser Arbeit nie absolute sondern immer relative Intensitäten verwendet wurden muss k nicht bekannt sein.^[196]

Zur Bestimmung der Bindungsenergien E_B der Peakpositionen und der Integralintensitäten $I_{Int.} = \int I dE_B$ werden die gemessenen Intensitäten gegen die Bindungsenergie aufgetragen und durch Anpassungsfunktionen beschrieben. Dies gelingt mit

Hilfe eines von Sebastian Günther geschriebenen Tools des Programms *IGOR Pro* von *wavemetrics*. Die Anpassungsfunktion resultiert aus der Faltung einer Gauß-Funktion mit einer Doniach-Šunjić-Funktion^[219]. Zusätzlich wird eine lineare Untergrundkorrektur durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Funktion findet sich bei Böcklein.^[196] Bei der Auswahl der Integrationsgrenzen ist zu beachten, dass die Anpassungsfunktion nicht normiert ist.

Je nach Anteil der enthaltenen Fremdelemente werden diese in der vorliegenden Arbeit auf zwei unterschiedliche Arten quantifiziert. Für geringe Mengen wird angenommen, dass alle Fremdelemente ausschließlich auf der Probenoberfläche befindlich sind und deren Beitrag zur Dämpfung zu vernachlässigen ist. Es lässt sich dann die Bedeckung der Probenoberfläche mit Fremdelementen in Prozent einer Monolage [%ML] bezogen auf die Co(0001)-Unterlage ausdrücken:

$$\theta(X) = T \cdot \Lambda_{\text{Co}}^{2p} \cdot \frac{I_{\text{Int.}}(X)}{3 \cdot I_{\text{Int.}}(\text{Co } 2p_{1/2})} \cdot \frac{\sigma_{\text{Co } 2p}}{\sigma_X} \cdot \frac{L_A(\text{Co } 2p)}{L_A(X)} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 16}).$$

Referenziert wird auf den Co 2p-Peak aus derselben Messung. Es wird dazu die Fläche des Co $2p_{1/2}$ -Peaks, des kleineren der beiden Co 2p-Peaks, bestimmt, da für Al K_α -Strahlung eine Überlagerung mit dem Co-LMM-Auger-Übergang die Flächenbestimmung des Co $2p_{3/2}$ -Peaks erschwert. (Der Faktor 1/3 in Gleichung 16 berücksichtigt die Verhältnisse aus der Spin-Bahn-Kopplung. Die Intensität des Co $2p_{1/2}$ -Peaks beträgt ein Drittel der Co 2p-Gesamtintensität.) Λ_{Co}^{2p} ist dabei die Anzahl detektierter Schichten für den Co 2p-Peak (vergleiche Kapitel 3.2 AES). Die zur Berechnung benötigte kinetische Energie E_{kin} der Elektronen (aus welcher die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ erhalten wird) ergibt sich zu:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - e\varphi_{\text{sp}} - E_{\text{B}}(\text{Co } 2p) \quad (\text{Gleichung 17}).$$

Übersteigt die auf diesem Wege errechnete Gesamtbedeckung an Fremdatomen deutlich die Menge einer Monolage, so erscheint eine derartige Quantifizierung nicht mehr sinnvoll. In diesen Fällen wird eine gleichmäßige Tiefenverteilung aller Elemente angenommen. Für die mittleren freien Weglängen der Elektronen wird weiterhin metallisches Cobalt angenommen.^[210] Die jeweiligen Mengen eines Elements, beziehungsweise einer chemischen Spezies, X werden dann als prozentualer Anteil der Gesamtmenge aller chemischen Spezies in Atomprozent $\chi(X)$ angegeben:

$$\chi(X) = \frac{T_X \cdot I_{\text{Int.}}(X)}{\Lambda_X \cdot \sigma_X \cdot L_A(X)} \cdot \sum_i \frac{\Lambda_i \cdot \sigma_i \cdot L_A(i)}{T_i \cdot I_{\text{Int.}}(i)} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 18}).$$

3.4 LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED) wurde an einkristallinen Proben an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1), der Video-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.2) und der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) eingesetzt. Mit dieser Methode konnte die Sauberkeit der Oberfläche nach Präparation bestätigt und verschiedene geordnete Adsorbatphasen oder Rekonstruktionen nachgewiesen werden.

Wie bereits in der Diskussion der mittleren freien Weglängen unter Kapitel 3.2 AES beschrieben, dringen niederenergetische Elektronen nur wenige Atomlagen in den Festkörper ein und eignen sich daher zur Untersuchung von Oberflächen. Nach de Broglie^[220] besitzen Elektronen der kinetischen Energie 10 – 1000 eV Wellenlängen λ zwischen 4 und 0.4 Å. Da atomare Gitter periodische Abstände der gleichen Größenordnung aufweisen, kommt es zu einer gut zu detektierenden Beugung der Elektronen am Kristallgitter. Für elastische Beugung und für senkrechten Einfall der eingestrahlten Elektronen auf die Probenoberfläche lässt sich der Beugungswinkel bezüglich der Flächennormalen θ für konstruktive Interferenz der Beugungsordnung n in Abhängigkeit des Gitterabstandes der zweidimensionalen Oberfläche d_{hk} beschreiben:

$$n \cdot \lambda = d_{hk} \cdot \sin \theta \quad \text{(Gleichung 19).}$$

Durch Messung des Beugungswinkels in den Richtungen $[h, k]$ der Oberfläche lässt sich deren zweidimensionale Translationssymmetrie bestimmen. Im in dieser Arbeit verwendeten klassischen LEED-Aufbau (Abbildung 20) werden Elektronen durch Glühemission an einem Filament erzeugt und auf die Probe beschleunigt. Die Maxima konstruktiver Interferenz (Reflexe) aller oberflächennah gebeugten Elektronen werden dann auf einem halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Man erhält eine Projektion des 2-D reziproken Gitters der Oberfläche. Aus den Reflexpositionen lassen sich unter Kenntnis der Geometrie des Setups die absoluten Gittervektoren berechnen. Meist reicht es jedoch, relative Gittervektoren zu betrachten. Bei dünnen Überstrukturen, zum Beispiel geordneten Adsorbatphasen oder Rekonstruktionen, erscheinen auf dem LEED-Schirm die Reflexe des Substrats und die Reflexe der darauf liegenden Überstruktur. Man erhält dann die Gittervektoren des Übergitters relativ zu den (in der Regel absolut bekannten) Gittervektoren des Grundgitters (Substrat).

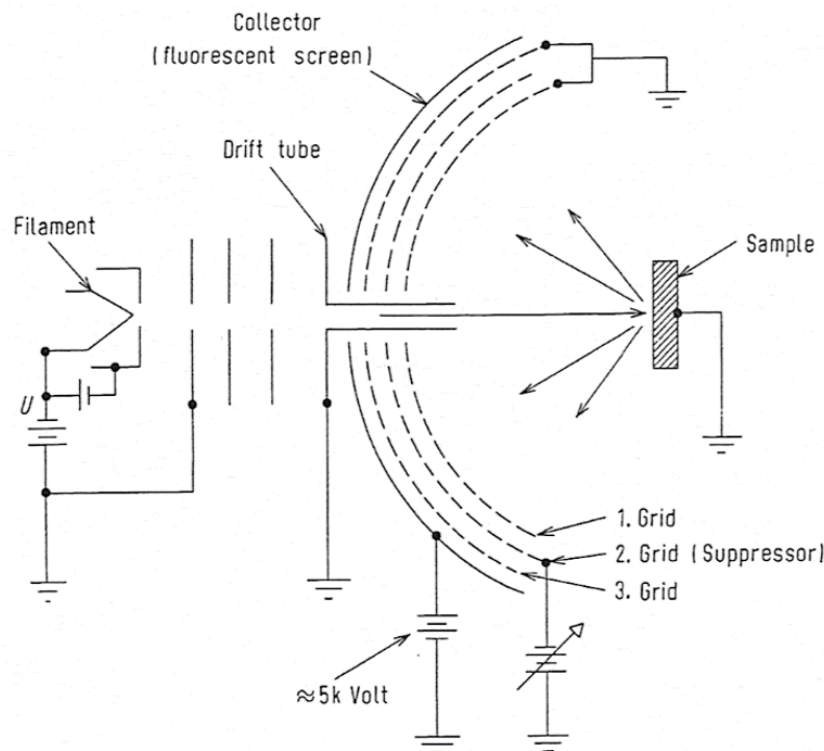


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Standard-LEED-Apparatur aus Ertl und Küppers^[196]. Die Elektronen werden am Filament erzeugt und durch eine Spannung (U) beschleunigt. Nach einem Linsensystem zur Fokussierung durchqueren die Elektronen das feldfreie Driftrohr (*Drift tube*) und treffen auf die Probe (*Sample*). Die an der Probe gebeugten Elektronen passieren anschließend drei hintereinander geschaltete, halbkugelförmige Gitter (*Grid*). Das 1. Gitter schafft dabei einen feldfreien Raum, am 2. Gitter (*Suppressor*) liegt eine Unterdrückerspannung zur Abschirmung inelastisch gestreuter Elektronen an. Zwischen dem 3. Gitter und dem halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm (*Collector*) zur Sichtbarmachung der Elektronen liegt eine Hochspannung ($\approx 5 \text{ kV}$) an, mit der die Elektronen auf den Schirm beschleunigt werden.

Der Verlauf der Reflexintensitäten in Abhängigkeit der Einstrahlenergie (I/V -Kurven) enthält (zusammen mit den Reflexpositionen) die vollständige Strukturinformation. Während sich die Reflexpositionen mit der kinematischen Beugungstheorie beschreiben lassen, ist die Beschreibung der Reflexintensitäten weit komplizierter. Die starke Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probenoberfläche führt zu Mehrfachbeugung und inelastischen Effekten, die Struktur lässt sich nur mit Hilfe einer aufwendigen dynamischen Beschreibung lösen (LEED- I/V -Analyse). Aussagen über die Symmetrie der Struktur lassen sich dennoch einfach aus den Reflexintensitäten erhalten.

In dieser Arbeit werden für die Beschreibung von Überstrukturen die Matrix-Notation^[221, 222] und die Nomenklatur nach Wood^[223] verwendet.

3.5 QMS

Die Quadrupol-Massenspektrometrie (*Quadrupole Mass Spectrometry*, QMS) wurde für Umsatzmessungen an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) und dem Testreaktor (Kapitel 2.3) eingesetzt. Zudem wurde Temperatur-programmierte Desorption (TPD) an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1) und am Testreaktor durchgeführt.

Das Funktionsprinzip eines QMS ist in Abbildung 21 am Beispiel der eingesetzten Spektrometer der Firma *Pfeiffer-Vacuum* dargestellt. In der Ionenquelle werden ungeladene Gasteilchen durch Elektronenbeschuss ionisiert. Wie allgemein für UHV-Anwendungen wurde Wolfram als Kathodenmaterial der Elektronenquelle eingesetzt. Die ionisierten Gasteilchen werden beschleunigt und fokussiert und in das Stabsystem geleitet. Die Trennung der Ionen anhand ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses (m/z) erfolgt dabei in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld, welches zwischen den vier Stabelektroden anliegt. Der Nachweis der Ionen erfolgt durch einen Kanalelektronenvervielfacher (*channeltron*) hinter dem Stabsystem.^[224, 225]

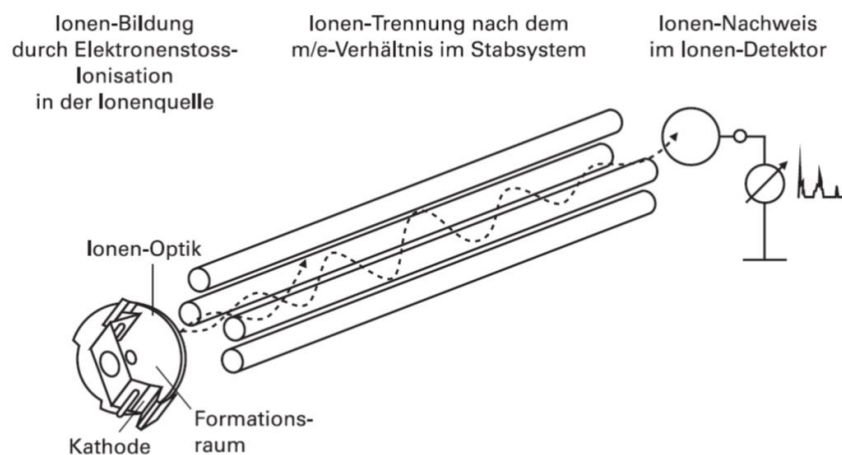


Abbildung 21: Darstellung der Funktionsweise eines QMS.^[224]

Zur Ansteuerung des QMS und zur Datenaufzeichnung wurde das Programmpaket *QUADSTAR™* verwendet. Im Vollspektrum werden die gemessenen Intensitäten gegen m/z aufgetragen. In Umsatzmessungen oder für die Temperatur-programmierte Desorption werden Kanalmessungen (*Multi Ion Detection*, MID) durchgeführt. Hier werden ausgewählte m/z -Kanäle in steter Wiederholung aufgezeichnet und deren Intensitäten gegen die Zeit, bzw. die Proben temperatur, aufgetragen. Aus den Kanal-abhängigen Intensitäten können Rückschlüsse über den zeitlichen Verlauf des Partialdrucks einzelner Komponenten des gemessenen Gases gezogen werden.

Da die bei der Ionisierung entstandenen Bruchstück-Ionen verschiedener Gasteilchen häufig einen Beitrag zur Intensität auf gleichen m/z -Kanälen leisten, kann sich durch Signalüberlagerung eine Quantifizierung mitunter schwierig gestalten. In dieser Arbeit konnten jedoch alle relevanten Gase auf gasspezifischen m/z -Kanälen nachgewiesen werden. Zur Quantifizierung muss dann lediglich die Sensitivität der gemessenen Gasart auf dem verwendeten m/z -Kanal bekannt sein. Diverse Apparatur-bedingte Faktoren beeinflussen dabei die Sensitivität. Diese können allerdings bei festgehaltenen Parametern des QMS als konstant angenommen werden. Die Sensitivität kann dann, sobald einmalig bestimmt, für alle weiteren Messungen verwendet werden.

Zur Bestimmung der Produktgaszusammensetzung an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) und am Testreaktor (Kapitel 2.3) mit dem QMS müssen die Sensitivitäten der einzelnen Gase auf ihren spezifischen m/z -Kanälen relativ zur Sensitivität des Referenzgases Ar ($m/z = 40$) bekannt sein (Tabelle 4). In vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises wurde dazu der Testreaktor sukzessive mit Ar und einem zweiten Gas befüllt, wobei die Gaszusammensetzung aus der Druckmessung bestimmt wurde. Anschließend wurde das Leck-Ventil zum QMS geöffnet, und die relativen Sensitivitäten wurden bei festgehaltenen QMS-Einstellungen bestimmt. Es stellte sich heraus, dass diese Methode aufgrund verschiedener zeitabhängiger Effekte der Gasdiffusion fehlerbehaftet ist. Es wurden daher kalibrierte Gasflüsse Q eingestellt und die entsprechenden QMS-Sensitivitäten im Fließgleichgewicht ermittelt. Der relative Sensitivitätsfaktor $1/k$ eines Gases X ergibt sich aus den eingestellten Flüssen und den im QMS gemessenen Intensitäten I zu:

$$1/k = \frac{Q_X}{Q_{Ar}} \cdot \frac{I_{Ar}}{I_X} \quad (\text{Gleichung 20}).$$

Tabelle 4: Ergebnisse der Kalibrierung der Sensitivitätsfaktoren $1/k$ am Testreaktor ($p_{QMS} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ mbar, $I_{Emission} = 1.00$ mA, $U_{Kathode} = 75.0$ V, $U_{IonRef} = 125$ V, $U_{Focus} = 8.0$ V, $U_{FieldAxis} = 6.50$ V, $U_{Extract} = 20$ V, $U_{Channeltron} = 1.3$ kV).

Gas	m/z	Kation	$1/k$
Ar	40	Ar ⁺	1
CH ₄	15	CH ₃ ⁺	0.506
CO	28	CO ⁺	0.568
H ₂	2	H ₂ ⁺	0.124
C ₂ H ₄	26	C ₂ H ₂ ⁺	1.96*
C ₂ H ₆	27	C ₂ H ₃ ⁺	2.5 [#]
O ₂	32	O ₂ ⁺	0.76*
CO ₂	44	CO ₂ ⁺	0.79*
H ₂ O	18	H ₂ O ⁺	0.89*

* Übernommen von Böcklein^[196].

[#] Berechnet aus tabellierten Werten der relativen Ionisierungswahrscheinlichkeiten und relativen Ionenströme der Bruchstücke.^[224]

Anmerkung: An der Hochdruck-STM-Apparatur wurden trotz leicht abweichender QMS-Einstellungen (Abweichungen: $U_{Kathode} = 80.0$ V, $U_{IonRef} = 150$ V, $U_{Focus} = 12.0$ V, $U_{FieldAxis} = 6.00$ V, $U_{Extract} = 100$ V, $U_{Channeltron} = 1.4$ kV) die gleichen $1/k$ -Werte verwendet.

3.6 EXTERNE ANALYTIK

3.6.1 SEM und EDX

Im Rahmen dieser Arbeit wurden am Testreaktor (Kapitel 2.3) eingesetzte Cobalt-Proben auf ihre Morphologie und chemische Zusammensetzung mit den Methoden der Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDX) untersucht.

Die Messungen wurden von Dr. Steffen Schmidt aus dem Arbeitskreis Professor Thomas Bein an einem Mikroskop des Typs *JSM-6500F* der Firma *Jeol*, welches mit einem EDX-Detektor der Firma *Oxford Instruments* ausgestattet ist, durchgeführt. In dieser Arbeit wurden Beschleunigungsspannungen von 5 kV für SEM-Bilder und 20 kV für EDX-Messungen verwendet. Die SEM-Bilder dieser Arbeit wurden im Sekundärelektronenmodus aufgenommen.

3.6.2 BET

Am Testreaktor (Kapitel 2.3) eingesetzte Cobalt-Folien sowie eine VA-Stahl-Vergleichsfolie wurden zur Bestimmung der Größe ihrer Oberflächen BET-Messungen (Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller) unterzogen.

Die Messungen wurden von Tina Reuther aus dem Arbeitskreis Professor Thomas Bein durchgeführt. Verwendet wurde ein Gas-Sorptions-Analysator *autosorb iQ* der Firma *Quantachrome Instruments*. Vor den Messungen wurden die Proben bei 0 °C oder bei 40 °C ausgegast. Als Adsorptiv wurde Krypton verwendet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Die Auswertung der Messdaten zur Bestimmung der Probenoberfläche wurde automatisiert mit dem Programm *ASiQwin (Version 3.0)* der Firma *Quantachrome Instruments* durchgeführt.

4 ERGEBNISSE

4.1 EIGENSCHAFTEN DER Co(0001)-OBERFLÄCHE

4.1.1 Die blanke Co(0001)-Oberfläche

4.1.1.1 Präparation

Zur Durchführung definierter UHV-Experimente musste zunächst eine saubere, einkristalline Probenoberfläche präpariert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Präparationsvorschriften für Co(0001)-Oberflächen von einkristallinen Filmen und Volumen-Einkristallen erarbeitet. Um die einkristalline Struktur nicht zu zerstören, war beim Arbeiten mit einkristallinen Cobalt-Proben darauf zu achten, stets unterhalb der Temperatur des *hcp-fcc*-Phasenübergangs (417 – 450 °C)^[181, 182] zu bleiben. Es wurden zu diesem Zweck nie Temperaturen über 375 °C eingestellt.

Die Erstpräparation eines frischen Volumen-Einkristalls gestaltete sich sehr zeitintensiv. Um Volumenverunreinigungen zu entfernen, stellte sich ein zyklisches Verfahren aus Sputtern und Vakuum-Heizen als erfolgreichste Methode heraus. Es wurde etwa 30 – 60 min mit Ar-Ionen bei 1 kV Beschleunigungsspannung und einer Temperatur von 360 – 375 °C gesputtert und anschließend bei gleicher Temperatur für 30 – 60 min im Vakuum geheizt. Die Schritte wurden mehrere Arbeitswochen wiederholt, bis XPS oder AES nach dem Heizen mit Ausnahme minimaler Kohlenstoffkontamination keine Verunreinigungen anzeigten. Bei der erstmaligen Präparation eines einkristallinen Films waren aufgrund des geringen Volumens lediglich eine Handvoll der beschriebenen Zyklen (1 – 2 Arbeitstage) notwendig. Es wurde dabei die Sputter-Dauer eines Zyklus auf 5 – 10 min reduziert. Es ist anzumerken, dass aufgrund der geringen Dicken der Filme (135 nm) maximale Sputterzeiten von insgesamt etwa 10 h möglich sind.

Luftkontakt einer zuvor präparierten Probe führt zur Oxidation der oberen Atomlagen. Um eine Probe nach Luftkontakt im UHV erneut zu reinigen, waren einige wenige Präparationszyklen (1 – 2 Arbeitstage) notwendig.

Einkristalline Proben, die bereits erstmalig präpariert wurden und zwischenzeitlich keinen Luftkontakt hatten, ließen sich vor jedem Experiment mit lediglich einem Präparationszyklus reinigen. Für diesen finalen Präparationszyklus wurden an den verschiedenen Apparaturen folgende Vorschriften erarbeitet:

Tieftemperatur-STM-Apparatur

15 min Sputtern bei Raumtemperatur [$p(\text{Ar}) = 6.7 \cdot 10^{-5}$ mbar, $E_{\text{kin}} = 1$ keV]; Oxidation für 5 min bei 375 °C [$p(\text{O}_2) = 2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar]; Ausheilen bei 375 °C für 45 min.

Wurde über einen längeren Zeitraum ausschließlich durch Oxidation ohne Sputtern gereinigt, so ließ sich im AES eine sukzessive Anreicherung von Schwefel auf der Oberfläche beobachten. Durch Sputtern ließ sich der Schwefel entfernen. Wurde an dieser Apparatur die Oberfläche ohne Oxidationsschritt präpariert, so ließ sich nach dem Sputtern und Ausheilen stets ein geringer Kohlenstoff-Peak mit AES nachweisen. Ob dies an der hohen Sensitivität des eingesetzten Spektrometers lag, oder aber etwaige Einflüsse der Restgasatmosphäre oder Verunreinigungen des Sputter-Gases verantwortlich waren, ließ sich im Rahmen dieser Arbeit nicht klären.

Video-STM-Apparatur

5 min Sputtern bei Raumtemperatur [$p(\text{Ar}) = 5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, $E_{\text{kin}} = 1$ keV]; kurzes (etwa 1 min) Ausheilen bei 370 – 375 °C.

An dieser Apparatur wurden ausschließlich einkristalline Filme eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass für deren Präparation kurze Sputterzeiten ausreichend waren.

Hochdruck-STM-Apparatur

30 min Sputtern bei 365 °C [$p(\text{Ar}) = 7 \cdot 10^{-7}$ mbar, $E_{\text{kin}} = 1$ keV]; Ausheilen bei 365 °C für 45 min.

4.1.1.2 Die saubere Oberfläche

Die nach Präparation saubere Co(0001)-Oberfläche wurde mit den Methoden AES, XPS, LEED und STM charakterisiert.

Abbildung 22 zeigt ein repräsentatives Auger-Spektrum der sauberen Co(0001)-Oberfläche. Typische Verunreinigungen wie S, Cl, C, O (siehe Abbildung 22, Einschub) befanden sich unterhalb der Nachweisgrenze. Gelegentlich waren geringe Mengen Ar nachweisbar. Es handelte sich um Rückstände von in das Kristallgitter implantierten Ar-Atomen aus dem vorangegangenen Sputterschritt, welche aufgrund der niedrigen Ausheiltemperatur nicht vollständig entfernt wurden. Auf dem Volumen-Einkristall wurden während der Präparation gelegentlich geringe Mengen Stickstoff nachgewiesen. Neben möglichen Verunreinigungen der Co(0001)-Oberfläche wurden bei einkristallinen Filmen zuweilen Signale von Yttrium und Zirkonium gemessen. In Abbildung 22 ist Yttrium im Auger-Spektrum zu erkennen. Der Film war in diesen Fällen nicht vollständig geschlossen und folglich war die unterliegende YSZ-Schicht sichtbar. Aufgrund der geringen Ausheiltemperatur ließ sich dies nicht in allen Fällen

vermeiden. Zr ließ sich vor allem nach den harschen Vorbehandlungen im Testreaktor im XPS nachweisen (Kapitel 4.2.5.1, Abbildung 87).

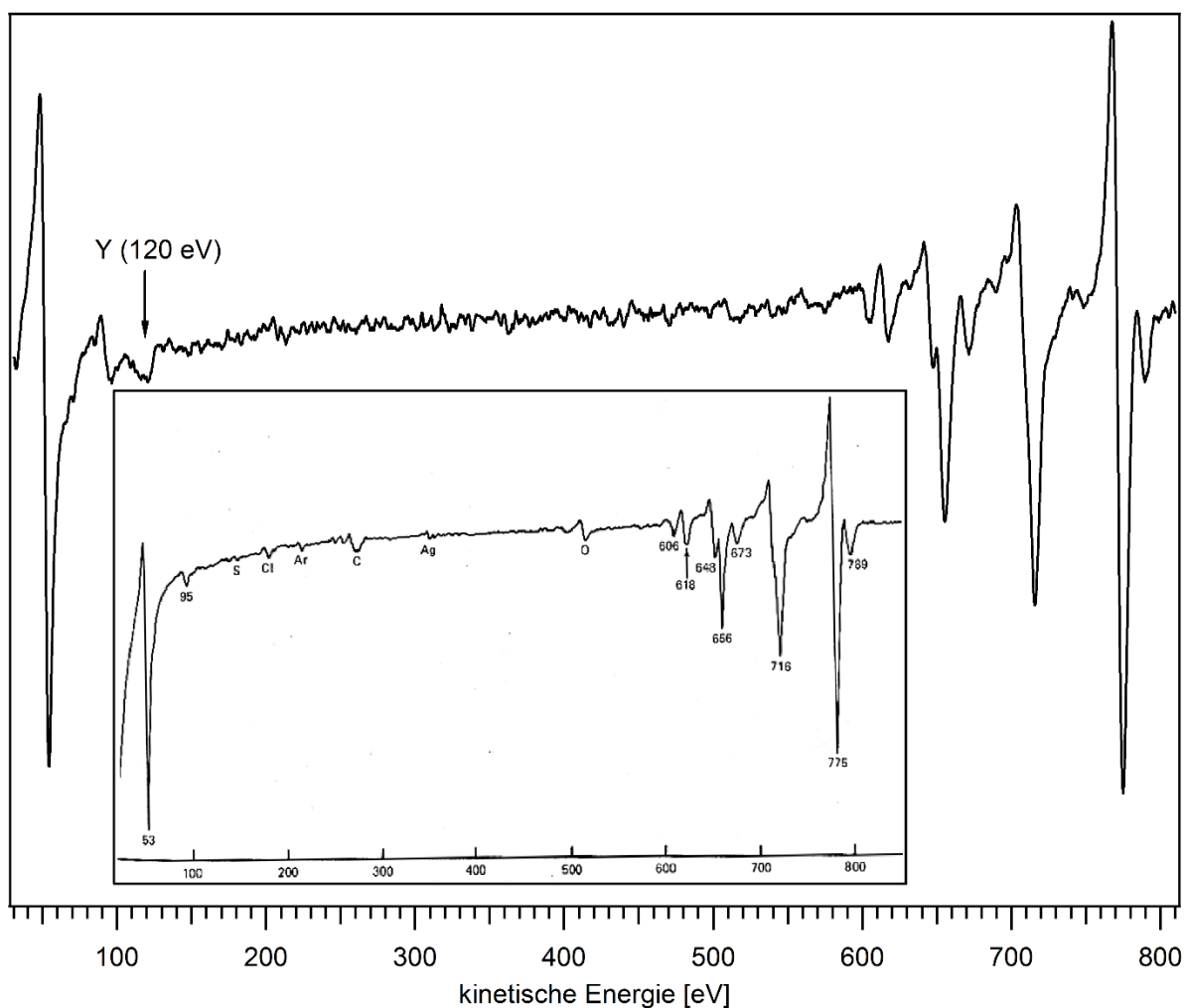


Abbildung 22: Abgeleitetes Auger-Spektrum eines sauberen Co(0001)-Films aufgenommen an der Video-STM-Apparatur mit Markierung des Signals des MNV-Übergangs von Y bei 120 eV. Das Y-Signal entstammt der YSZ-Unterlage bei nicht vollständig geschlossenen Metallfilmen. Einschub: Literaturspektrum von Cobalt mit Angabe der Peakpositionen [eV] der Co-Signale und Markierung der Signale enthaltener Verunreinigungen mit deren Elementsymbolen.^[209]

Abbildung 23 zeigt ein typisches XP-Übersichtsspektrum der sauberen Co(0001)-Oberfläche. In Übersichtsspektren waren nie Verunreinigungen nachweisbar. Lediglich Detailspektren der C 1s-Region zeigten gelegentlich geringe Kohlenstoffmengen nahe der Nachweisgrenze (1 – 5 %ML). Im Falle von einkristallinen Filmen wurde, bedingt durch deren Aufbau an der Hochdruck-STM-Apparatur, zudem Molybdän aus dem Material des Deckels detektiert. Der Flächenbereich der Probe, aus dem Elektronen im Analysator detektiert wurden, war hier für die gewählten Einstellungen größer als die exprimierte Co(0001)-Fläche.

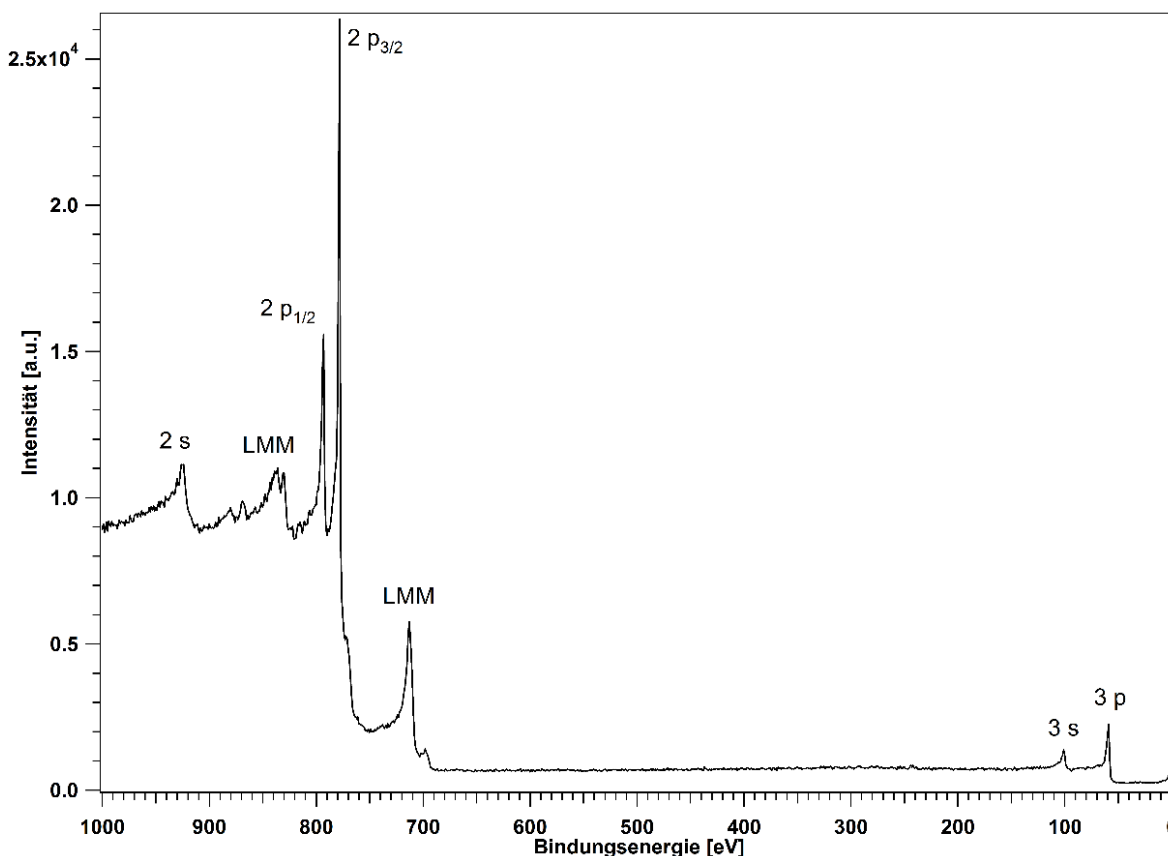


Abbildung 23: XP-Übersichtsspektrum eines sauberen Co(0001)-Einkristalls aufgenommen an der Hochdruck-STM-Apparatur (Al $K\alpha$).

Im LEED zeigte die saubere Co(0001)-Oberfläche die erwarteten (1x1)-Reflexe des Grundgitters mit hexagonaler Symmetrie [Abbildung 24 (a) und (b)]. Die I/V -Kurven zeigten nicht die trigonale Symmetrie der (0001)-Oberfläche mit Schichtfolge A-B, da die Kristalloberfläche von *hcp*-Einkristallen in (0001)-Orientierung eine Vielzahl an Terrassen aufweist, deren oberste Schicht (A oder B) statistisch wechselt. Aus deren Überlagerung ergibt sich die beobachtete hexagonale Symmetrie. Die Qualität des Beugungsbildes stand dabei allerdings hinter der üblicherweise zu erreichenden Qualität zurück. Betrachtet man das LEED-Bild eines bei 700 °C ausgeheilten Ru(0001)-Films [Abbildung 24 (c)], fallen die dort im Vergleich schärferen Grundgitterreflexe auf. Da die Co(0001)-Proben nach dem Sputtern wegen des erwähnten Phasenübergangs nur bei Temperaturen um 375 °C behandelt werden konnten, war hier die Ausheilung der durch den Sputterprozess verursachten Defekte kinetisch gehemmt.

Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen repräsentative STM-Bilder der sauberen Co(0001)-Fläche. Diese bestätigen die Interpretation einer „unvollständig“ ausgeheilten Oberfläche. Üblicherweise werden auf einkristallinen Oberflächen durchschnittliche Terrassengrößen von über 1000 Å erreicht.

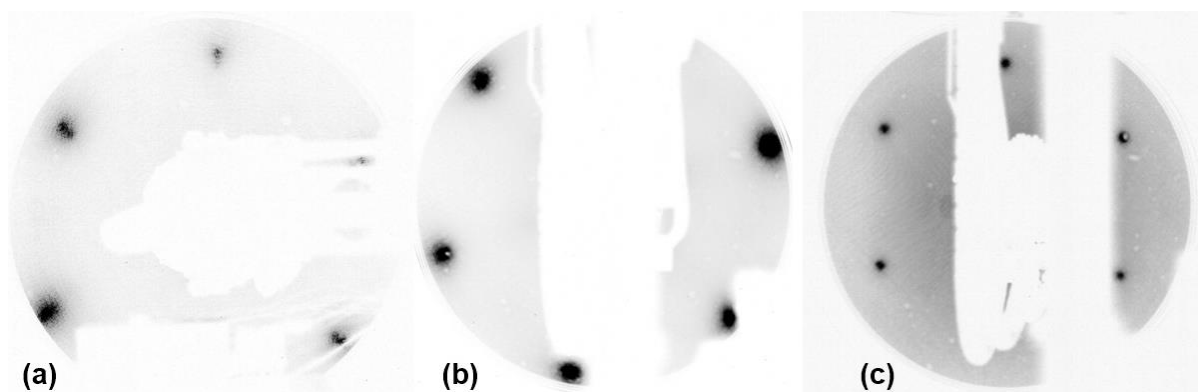


Abbildung 24: LEED-Bilder der Grundgitterreflexe in der 1. Beugungsordnung. (a) Co(0001)-Einkristall (62 eV, Tieftemperatur-STM-Apparatur). (b) Co(0001)-Film (69 eV, Video-STM-Apparatur). (c) Ru(0001)-Film (70 eV, Video-STM-Apparatur, aufgenommen von Patrick Zeller).

In dieser Arbeit durchgeführte STM-Messungen der sauberen Co(0001)-Oberfläche zeigten allgemein kleinere Terrassen im Bereich von $100 - 1000 \text{ \AA}$, welche in der Regel von monoatomaren Stufen begrenzt waren. Die Stufen verliefen teilweise gebogen und nicht ausgerichtet, teilweise gerade und entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen orientiert. Schraubenversetzungen waren häufig. Abbildung 25 (b) zum Beispiel zeigt eine Detailaufnahme des oberen Teils einer Doppelschraube. Häufig waren ebenso sogenannte „Sputterblasen“. Diese entstehen durch Einschluss von Ar-Atomen oder -Clustern, welche durch das Sputtern in oberflächennahe Schichten eindringen. Ein Teil dieser Einschlüsse wird im nachfolgenden Heizschritt nicht entfernt. Die eingebauten Atome dehnen das umgebende Metallgitter. Dieser Effekt setzt sich bis zur Oberfläche fort und wird im STM als meist rundliche Beule dargestellt.^[226] In allen Teilabbildungen von Abbildung 26 ist eine Vielzahl dieser Erhebungen unterschiedlicher Größe zu sehen. Die Durchmesser bewegten sich etwa im Bereich von $80 - 250 \text{ \AA}$, die Höhen variierten zwischen $0.5 - 4 \text{ \AA}$. Weiter sind dunkle Linien zu erkennen, welche entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Abbildung 25 (a) zeigt eine dieser Linien. Diese verläuft auf der oberen Terrasse und schneidet den Bildausschnitt von Abbildung 25 (c). Bei diesen häufig beobachteten Linien handelte es sich höchstwahrscheinlich um Domänengrenzen, welche durch lokale Stapelfehler des Cobalts entstehen. Das kann bedeuten, dass Schicht A und Schicht B an diesen Stellen auf gleicher Höhe aufeinander treffen. Dies kann durch eine Schraubenversetzung verursacht werden. Alternativ ist eine Fehlstapelung der obersten Schicht einer der beiden Domänen möglich (Schicht C der *fcc*-Stapelfolge). Aufgrund des nur geringen horizontalen Versatzes beider Schichten zueinander konnte diese Vermutung allerdings auch in STM-Bildern mit atomarer Auflösung nicht verifiziert werden. Erst schichtabhängig orientierte Defekte nach CO-Adsorption lieferten die experimentelle Bestätigung (Kapitel 4.1.5). Abbildung 25 (a) zeigt die defektreiche Oberfläche mit Vergrößerungen an einer doppelten Schraubenversetzung (b) und an einer Sputterblase und einer der dunklen Linien (c). In beiden vergrößerten Bereichen wurde trotz der Defekte das Metall mit der erwarteten Einheitszelle der Co(0001)-Oberfläche

atomar aufgelöst. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 25 (d), einem vergrößerten Ausschnitt aus dem oberen Bereich von Abbildung 25 (c), mit zugehöriger Fouriertransformierten [Abbildung 25 (e)]. Die Beobachtungen bestätigen somit die ausreichende einkristalline Qualität und Reinheit der Oberfläche.

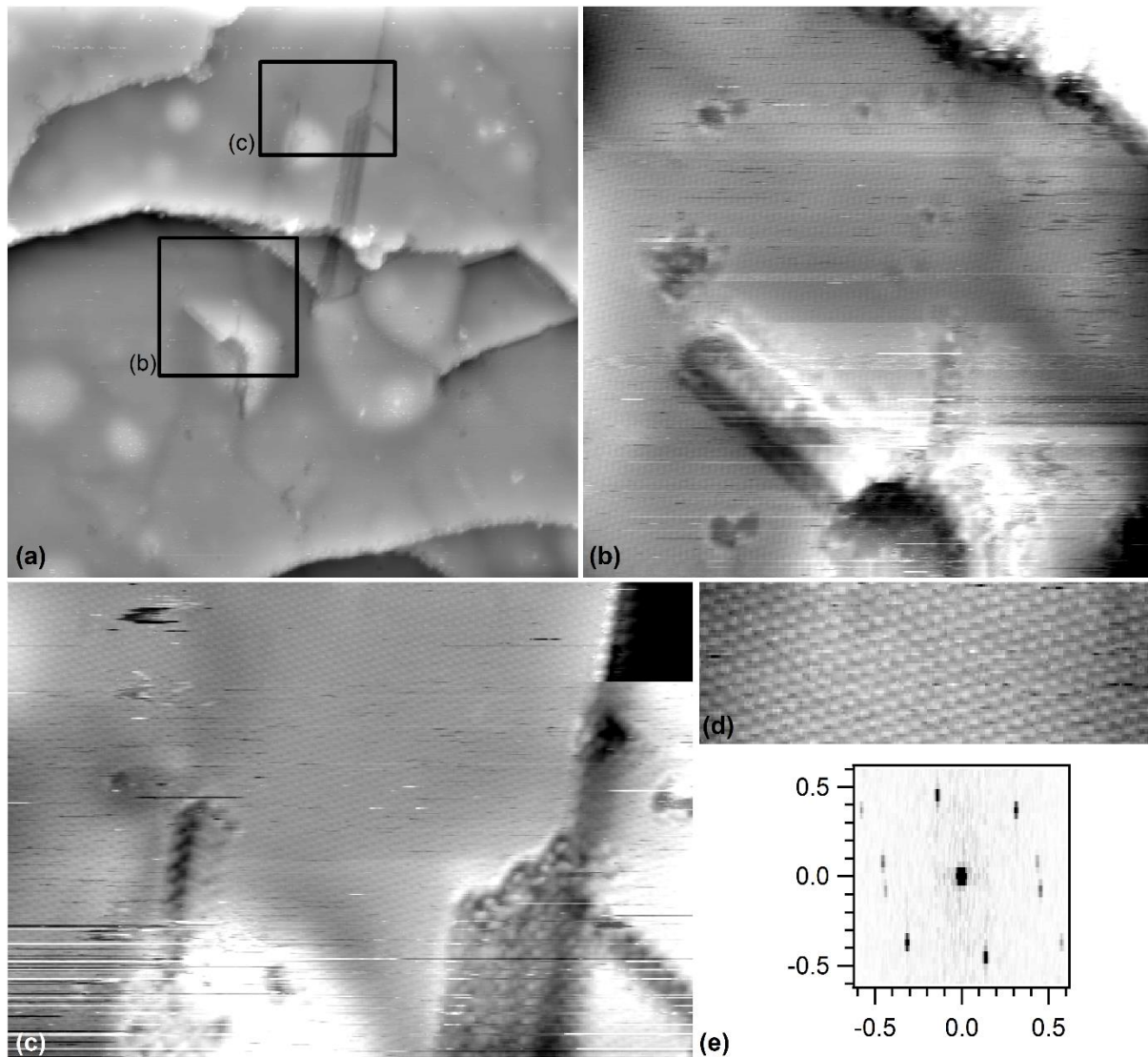


Abbildung 25: STM-Aufnahmen der sauberen Oberfläche eines Co(0001)-Volumeneinkristalls. (a) Übersichtsbild ($925 \text{ \AA} \times 925 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$, gefiltert). (b) und (c) vergrößerte Bereiche aus (a) mit atomarer Auflösung [(b) $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$, gefiltert. (c) $140 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$, gefiltert]. (d) Vergrößerung aus oberem Bereich von (c) ($25 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$). (e) Fouriertransformierte von (d) ($k/2\pi [\text{\AA}^{-1}]$).

Schließlich sollen die Oberflächen von Volumen-Einkristallen und einkristallinen Filmen verglichen werden (Abbildung 26). Die Oberflächentopographie des einkristallinen Films ähnelte allgemein stark der des Volumen-Einkristalls. Sie zeigte ebenfalls die im Vorangegangenen beschriebenen Merkmale. Alle vier Teilabbildungen von Abbildung 26 enthalten diverse Schraubenversetzungen und Sputterblasen. Auch die als Domänengrenzen

interpretierten geraden Linien waren auf den Filmen zu sehen [weißer Pfeil in Abbildung 26 (d)].

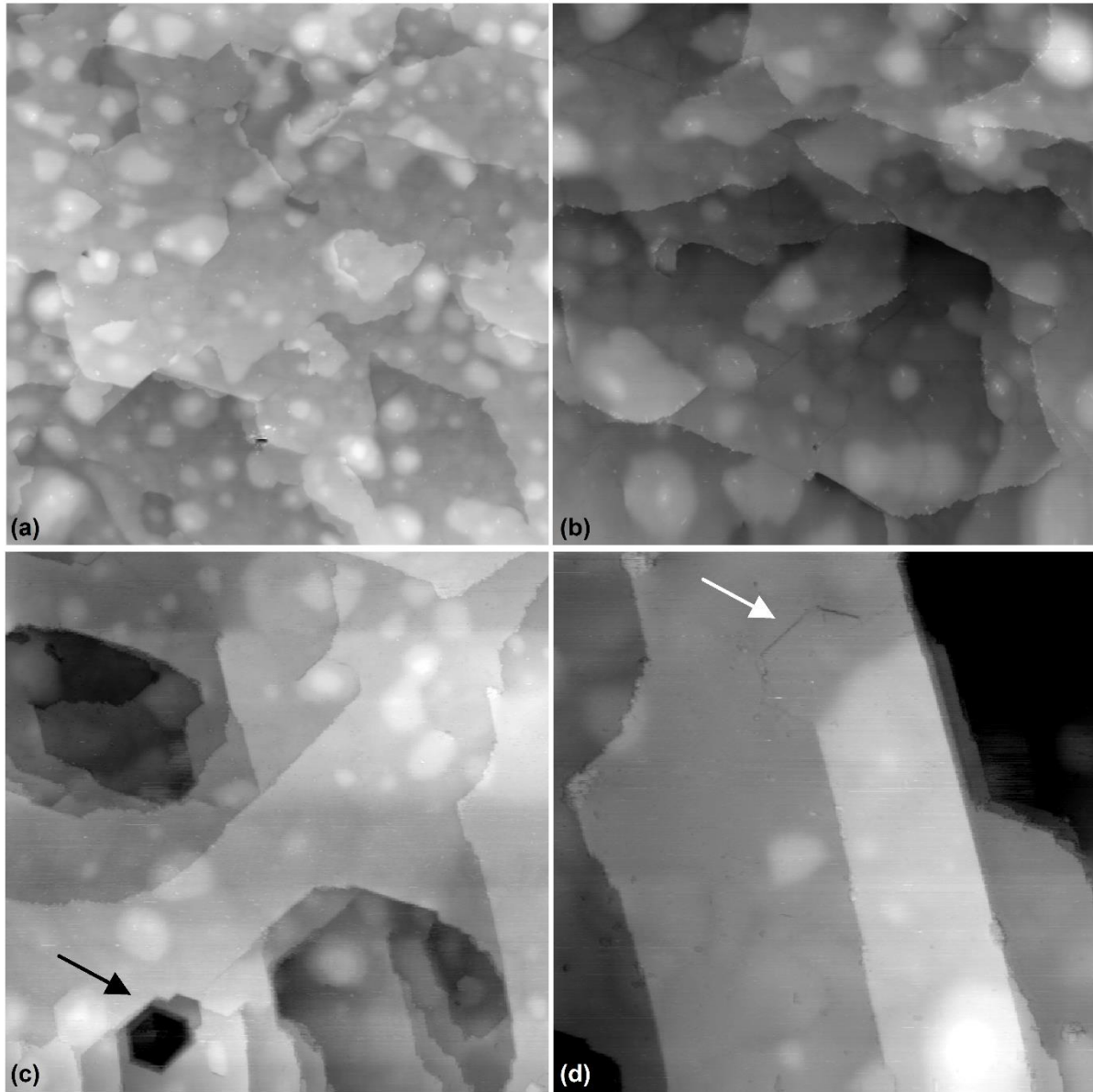


Abbildung 26: STM-Aufnahmen der sauberen Co(0001)-Oberfläche. Topographie des Volumeneinkristalls ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$) an zwei verschiedenen Stellen: (a) $3000 \text{ Å} \times 3000 \text{ Å}$. (b) $2000 \text{ Å} \times 2000 \text{ Å}$. Topographie des einkristallinen Films ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$): (c) Übersichtsbild mit Markierung (schwarzer Pfeil) eines der für einkristalline Filme typischen Löcher ($2000 \text{ Å} \times 2000 \text{ Å}$). (d) Detailbild mit Markierung (weißer Pfeil) einer der dunklen Linien der Stapelfehler ($1000 \text{ Å} \times 1000 \text{ Å}$).

Es fallen jedoch auch topographische Unterschiede zwischen beiden Systemen auf. Die einkristallinen Filme besaßen augenscheinlich eine höhere Dichte an Stufen und Schrauben. Dabei bildeten sich, im Gegensatz zum Volumen-Einkristall, Löcher der Tiefe weniger atomarer Stufenhöhen. Der schwarze Pfeil in Abbildung 26 (c) zeigt ein sechs Stufen tiefes,

hexagonales Loch an. Daneben sind zwei weitere, größere Löcher ohne orientierte Stufenkanten zu sehen. Diese Lochstruktur ist typisch für frische einkristalline Filme und konnte aufgrund der Temperaturlimitierung für Cobalt-Proben in der Präparationsphase nicht vollständig ausgeheilt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Cobaltoberflächen der Orientierung (0001) sowohl von Volumen-Einkristallen als auch von einkristallinen Filmen in hoher chemischer Reinheit reproduzierbar hergestellt werden konnten. Trotz der beschriebenen Defekte ließ sich zudem eine akzeptable einkristalline Qualität erreichen. Die erhaltenen Oberflächen dienten als Ausgangs- und Referenzpunkt für die in dieser Arbeit im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese durchgeführten Oberflächenuntersuchungen.

4.1.1.3 Typische Restverunreinigungen und Reaktion mit dem Restgas

Neben der bereits beschriebenen Temperaturlimitierung in der Präparation, welche das Entfernen von Defekten und Verunreinigungen aus Cobalt-Einkristallen erschwert, zeigt die saubere Co(0001)-Oberfläche als zusätzliches Problem eine sehr hohe Reaktivität gegenüber den Molekülen des Restgases. Beides verkompliziert vor allem die Untersuchung von Prozessen, welche Struktur und chemische Identität der Oberfläche nur geringfügig beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit waren besonders Verunreinigungen durch Kohlenstoff von Interesse, da Kohlenstoff auch als Produkt einer möglichen CO-Dissoziation nachgewiesen werden sollte. Im Folgenden werden zunächst typische, bereits direkt nach der Präparation beobachtete Verunreinigungen beschrieben und anschließend wird auf die sukzessive Kontamination der Oberfläche durch die Restgasatmosphäre und Verunreinigungen im Sputtergas eingegangen.

An der Tieftemperatur-STM-Apparatur zeigte der Co(0001)-Volumeneinkristall auf der laut AES sauberen Oberfläche häufig eine Dekoration an entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ausgerichteten Stufenkanten. Im Übersichtsbild in Abbildung 27 (a) sind die Stufen nahezu vollständig mit dieser Dekoration bedeckt. In der vergrößerten Ansicht [Abbildung 27 (b)] lässt sich ein gleichbleibender Abstand zwischen den hellen Punkten an der Kante erkennen. Gemessen wurde eine periodische Struktur mit Abständen von 10 \AA , also der vierfachen Länge der Cobalt-Einheitszelle in dieser Richtung ($a_{\text{Co}} = 2.51 \text{ \AA}$). Aufgrund des lediglich partiellen Auftretens ist nicht davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine Rekonstruktion des Cobalts zur energetischen Stabilisierung der Stufenkante handelte, sondern dass vielmehr Fremdatome für diese Stufendekoration verantwortlich waren. Eine mögliche Erklärung liefert an der Stufe gebundener atomarer Kohlenstoff. Eine 4er-Translationsperiode wurde auf Co(0001) für eine (4x4)-Kohlenstoff-Rekonstruktion berichtet, welche durch Ethylen-Dissoziation unter erhöhten Temperaturen erhalten wurde.^[107, 120] Unterschiede zwischen den beiden auf einer (0001)-Oberfläche eines *hcp*-Metalls möglichen Typen von Stufenkanten (siehe Abbildung A-2 in Anhang 1) wurden nicht beobachtet. Abbildung 27 (c) zeigt die

Dekoration an zwei aufeinanderfolgenden Stufen. Beide Stufen waren an beiden Kantenorientierungen dekoriert. Eine Festlegung der Identität der hier beobachteten Stufendekoration steht jedoch noch aus.

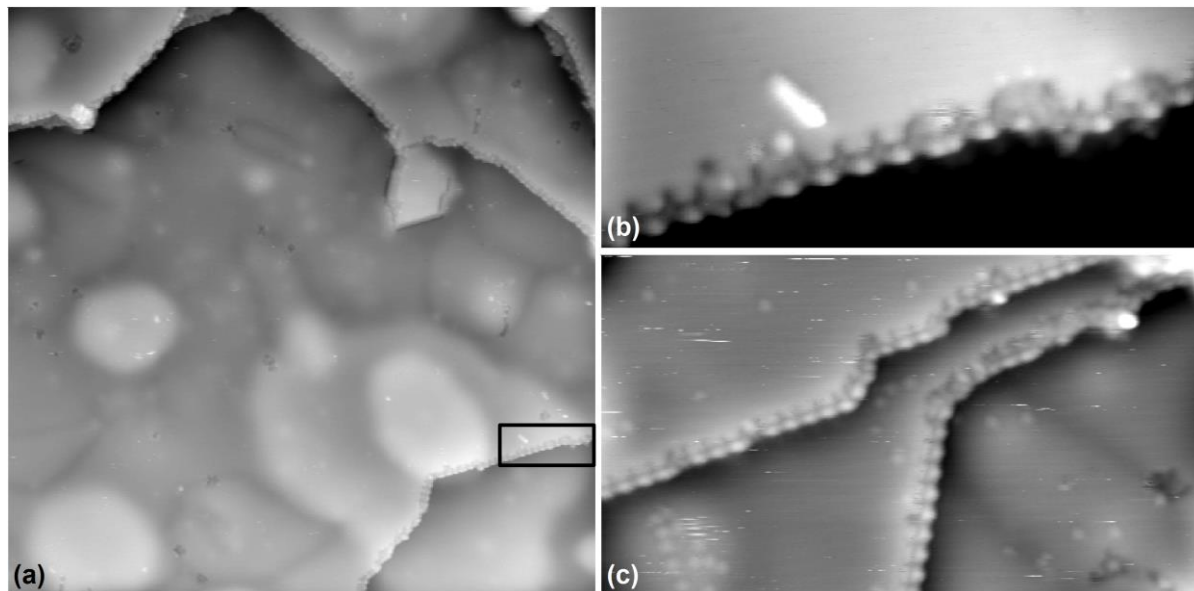


Abbildung 27: STM Bilder des sauberen Co(0001)-Einkristalls mit Stufendekoration. (a) Übersichtsbild ($800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$, gefiltert). (b) Detaillierte Aufnahme des Bereichs im schwarzen Kasten aus (a) ($60 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$). (c) Stufendekoration an zwei aufeinanderfolgenden Stufen ($170 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$, gefiltert).

Abbildung 28 zeigt STM-Aufnahmen in einer späten Phase der Erstpräparation des Einkristalls. In diesem Experiment verblieben nach dem Sputtern geringe Mengen Kohlenstoff auf der Probenoberfläche. Es wurden mit XPS 12 %ML einer Kohlenstoffspezies bei einer C 1s-Bindungsenergie von 284.4 eV nachgewiesen. Anhand der chemischen Verschiebung kann diese Spezies Kohlenwasserstoffen oder graphitischem Kohlenstoff zugeordnet werden.^[44, 112, 134] Im STM zeigte sich eine vermehrte Ausbildung scharfer und entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen ausgerichteter Stufenkanten [Abbildung 28 (a)]. Sonst wurden keine Abweichungen zur spektroskopisch gänzlich sauberen Probe beobachtet. Im Detailbild [Abbildung 28 (b)] lässt sich schwach ein hexagonales Gitter mit der Periodizität der Co(0001)-Einheitszelle erkennen. Deutlicher wird dies in der zugehörigen Fouriertransformierten [Abbildung 28 (c)]. Eine (1x1)-Überstruktur auf Co(0001) könnte im Prinzip von Graphen gebildet werden,^[44, 116, 117, 121, 122] eine großflächige Bedeckung mit wohlgeordnetem Graphen scheint aber sowohl aufgrund der geringen Kohlenstoffbedeckung als auch der undefinierten niedrigen Temperaturen bei der Präparation unwahrscheinlich. Vermutlich wurde die atomare Struktur der freien Cobaltoberfläche abgebildet. Dekoration und Ausrichtung von Stufenkanten können demnach Hinweise auf eine nicht vollständig saubere Kristalloberfläche liefern.

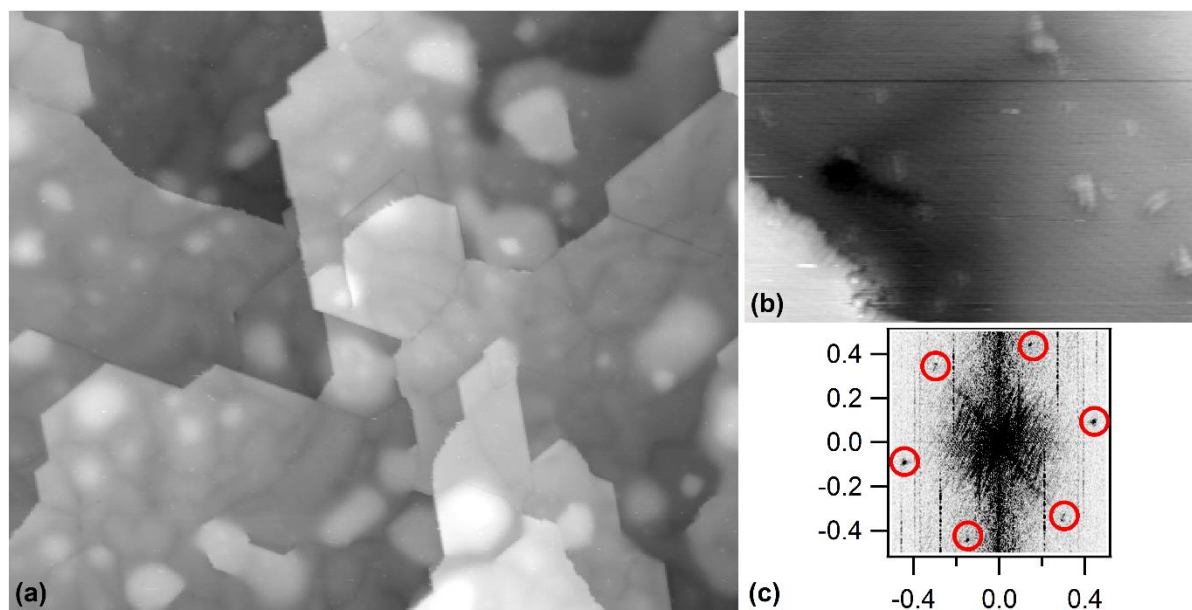


Abbildung 28: STM-Aufnahmen ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +0.3$ V) nach Präparation mit Restkohlenstoff. (a) Übersichtsbild ($1650 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$). (b) Bereich mit atomarer Auflösung ($150 \text{ \AA} \times 220 \text{ \AA}$). (c) Fouriertransformierte von (b) ($k/2\pi [\text{\AA}^{-1}]$).

Doch auch nach gelungener Präparation führte die hohe Reaktivität von Co(0001) gegenüber der Restgasatmosphäre auch unter UHV-Bedingungen zu einer raschen Kontamination der Oberfläche. Geringe Konzentrationen mobiler, ungeordneter Adsorbate wurden in STM-Messungen der sauberen Probe bei Raumtemperatur relativ häufig beobachtet. Im Falle von CO wurde aufgrund des hohen Haftkoeffizienten zusammen mit dem hohen CO-Anteil im Restgas gelegentlich die geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von molekular adsorbiertem CO gemessen (vergleiche Kapitel 4.1.5). CO ist zwar reversibel gebunden und thermisch leicht zu entfernen, kann aber zum Beispiel die Oberfläche für Adsorptionsexperimente partiell passivieren.

Ein schwerwiegendes Problem barg die irreversible, sukzessive Kontamination der Probenoberfläche bei erhöhten Temperaturen durch Adsorption kohlenstoffhaltiger Moleküle aus dem Restgas. Mit der Probe erwärmte Bauteile des Probenhalters entgasen und erhöhen so den Basisdruck in der Kammer. Während eines STM-Experiments wird zudem das Vakuum nur von der Ionengerätspumpe (IZ-Pumpe) aufrechterhalten. Turbomolekularpumpen erzeugen im Betrieb Schwingungen (vor allem durch die zusätzlich benötigten Drehschieberpumpen), welche das empfindliche Experiment beeinträchtigen. Dies führt zum einen dazu, dass der zu erreichende Basisdruck aufgrund der verminderten Pumprate steigt. Zum anderen wird von der IZ-Pumpe immer eine gewisse Menge Methan freigesetzt, welche nun nicht von der Turbomolekularpumpe entfernt werden kann. Besonders bei zusätzlicher Dosierung von H_2 oder CO wird durch die laufende IZ-Pumpe ein relevanter Anteil an Fremdmolekülen freigesetzt. Dies ließ sich mit dem QMS nachweisen (Tabelle 5). Bei einem CO-Druck von $1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar und der IZ-Pumpe als aktiver Pumpe wurde

ein Peak auf dem $m/z = 2$ -Kanal (H_2^+) gemessen, welcher 57 % der Intensität des Haupt-CO-Peaks besaß (CO^+ bei $m/z = 28$). Wurde mit der Turbomolekularpumpe gepumpt, war der Peak bei $m/z = 2$ hingegen nicht signifikant. In geringerem Maße galt dies auch für Argon (Ar^+ bei $m/z = 40$) und für den $m/z = 15$ -Kanal, auf welchem vermutlich hauptsächlich Methan gemessen wurde (CH_3^+). In den Experimenten mit eingeschalteter IZ-Pumpe wurden nach Dosierungen bei erhöhten Temperaturen große Mengen Kohlenstoff (im Bereich 1 ML) auf der Probe gemessen. Probleme mit einer sukzessiv stark verdreckenden Oberfläche ergaben sich auch in Tieftemperatur-STM-Messungen unter Verwendung der He-Kühlung.

Tabelle 5: Relative, Untergrund-korrigierte QMS-Intensitäten ausgewählter m/z -Verhältnisse bei Dosierung von H_2 ($m/z = 2$) bzw. CO ($m/z = 28$) in Abhängigkeit der aktiven Pumpe, gemessen am VTSTM.

aktive Pumpe	IZ-Pumpe		Turbomolekularpumpe	
	relative Intensität [%] bei		relative Intensität [%] bei	
m/z [u]	$p(\text{CO})=1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar	$p(\text{H}_2)=1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar	$p(\text{CO})=1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar	$p(\text{H}_2)=1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar
2	57.00	100	0.0000	100
15	1.374	0.0963	0.0039	0.0076
28	100	0.6056	100	0.0735
40	5.448	0.1430	0.0046	0.0005

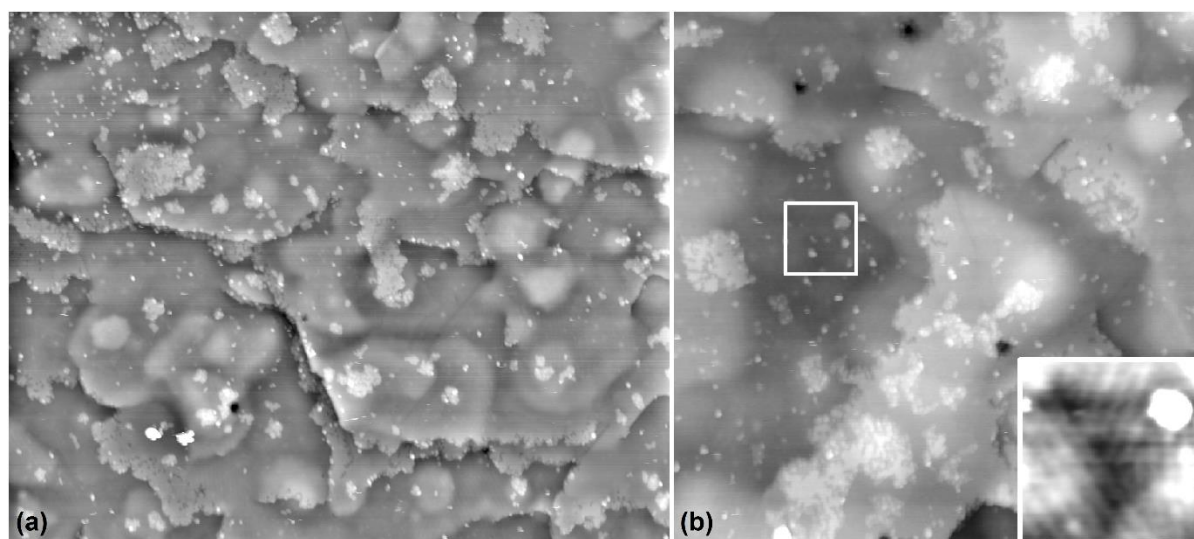


Abbildung 29: STM-Aufnahmen ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V) der sauberen Probe nach mehreren Stunden im UHV bei 220 °C. (a) Übersichtsbild (1600 Å x 2000 Å, gefiltert). (b) Detailaufnahme (950 Å x 950 Å) mit Streifen der Carbid-Überstruktur in der Vergrößerung (150 Å x 150 Å, gefiltert).

Abbildung 29 zeigt STM-Aufnahmen der Co(0001)-Oberfläche nach mehreren Stunden im UHV bei 220 °C. Auf dieser Zeitskala bildeten sich Dendrit-artige Strukturen aus, die vornehmlich von den Stufenkanten weg, aber auch auf den Terrassen wuchsen. Diese Merkmale dominieren das Erscheinungsbild beider Teilabbildungen und wurden auf der sauberen Oberfläche nie beobachtet (Abbildung 25 und Abbildung 26). Zudem zeigte sich an einigen Stellen eine Streifenstruktur mit einer Periode von knapp 16 Å [Einschub in Abbildung

29 (b)]. Dabei handelte es sich um das Oberflächencarbid Co_2C .^[44] *Ex situ*-XPS lieferte etwa 6 % ML carbidischen Kohlenstoff bei einer Bindungsenergie von 283.1 eV im C 1s-Spektrum.

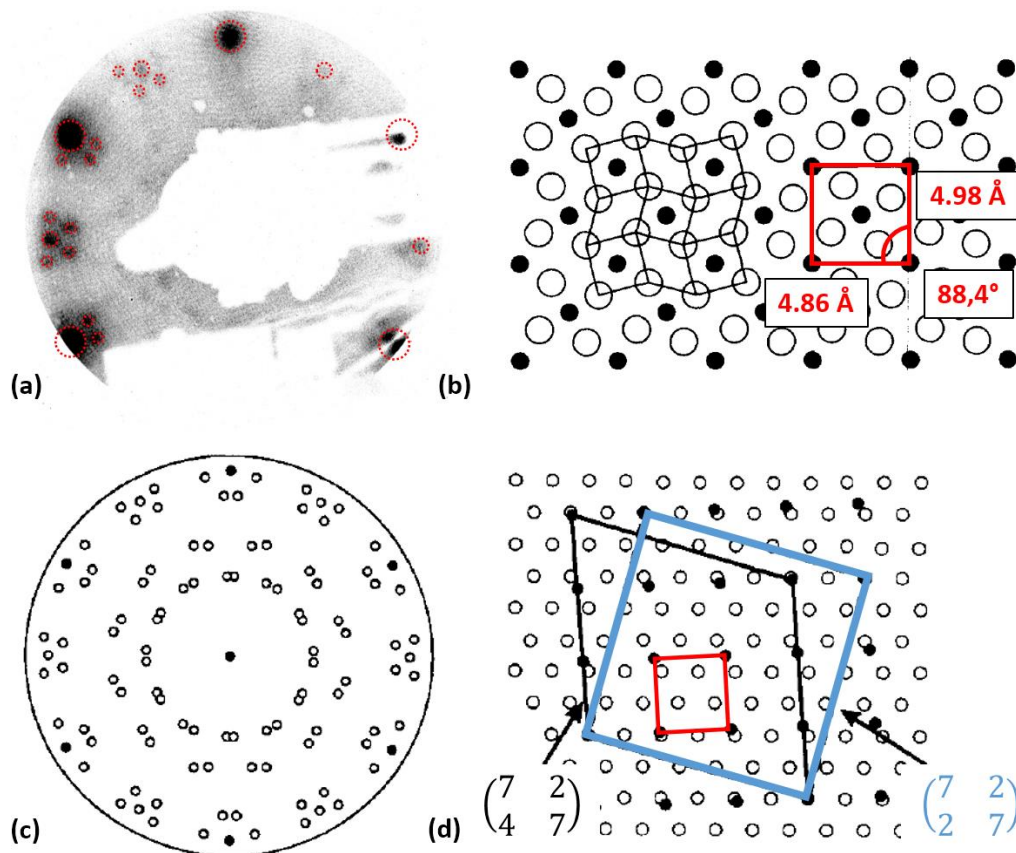


Abbildung 30: (a) auf Co(0001) gemessenes LEED-Bild (57 eV) mit Markierung (rot-gestrichelte Kreise) der enthaltenen Reflexpositionen entsprechend der „clock-reconstruction“. (b – d) Beschreibung der Carbidstruktur anhand des analog aufgebauten Ni_2C nach Klink *et al.*^[227]. (b) Atompositionen von rekonstruierter oberster Metalllage (weiße Punkte) und Kohlenstoff (schwarze Punkte) mit nahezu quadratischer Subzelle (roter Kasten) und Angabe der Gitterkonstanten im Co_2C auf Co(0001). (c) Skizziertes LEED-Bild von Ni_2C auf Ni(111). Die Reflexpositionen stimmen mit denen in (a) auf Co(0001) gemessenen Positionen überein. (d) Darstellung der Carbid-Einheitszelle in zwei verschiedenen Aufstellungen (schwarz und blau) mit „quadratischer“ Subzelle (schwarze Punkte und roter Kasten) auf dem hexagonalen Substrat (weiße Punkte).

Das Carbid ist eine Oberflächenrekonstruktion, bekannt als „clock-reconstruction“. Auf Ni(111) wurde eine analoge Phase Ni_2C bereits intensiv untersucht.^[207, 227-230] Die Struktur wird mit der Matrixnotation als $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 2 & 7 \end{pmatrix}$ -Struktur beschrieben (Abbildung 30). Alternativ lässt sich auch nach Wood eine $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})\text{R} \pm 16.1^\circ \text{rect}$ formulieren, wobei der Zusatz „rect“ beschreibt, dass es sich um eine rechteckige Einheitszelle handelt. Die Länge der Einheitsvektoren beträgt für Cobalt $\sqrt{39} \cdot 2.51 \text{ Å} = 15.67 \text{ Å}$. In der Literatur wird die Struktur gelegentlich auch als $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 4 & 7 \end{pmatrix}$ -Struktur formuliert, die sich nur wenig von der $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 2 & 7 \end{pmatrix}$ -Struktur unterscheidet.^[227]

Auch auf Co(0001) ist die Struktur als zweidimensionales Cobaltcarbid bekannt.^[44] Der (010)-Gitterschnitt des Volumencarbids Co_3C enthält die Struktur der Oberflächenrekonstruktion mit lediglich geringer Verzerrung der Gitterparameter (Abbildung 31).^[231] In der Draufsicht [Abbildung 31 (a)] ist bereits die typische Anordnung der Cobaltatome in der „clock-reconstruction“ (grau) zu erkennen, allerdings mit einer in eine Richtung gestauchten rechteckigen Subzelle. Diese Stauchung geht einher mit einer Korrugation der Cobaltschicht [zu erkennen in der Seitenansicht in Abbildung 31 (b)]. Nach einer gedachten Dehnung der kürzeren Seite um knapp 7 % erhält man eine nicht-korrigierte Cobaltschicht mit nahezu quadratischer Subzelle, entsprechend dem Strukturmodell der „clock-reconstruction“.

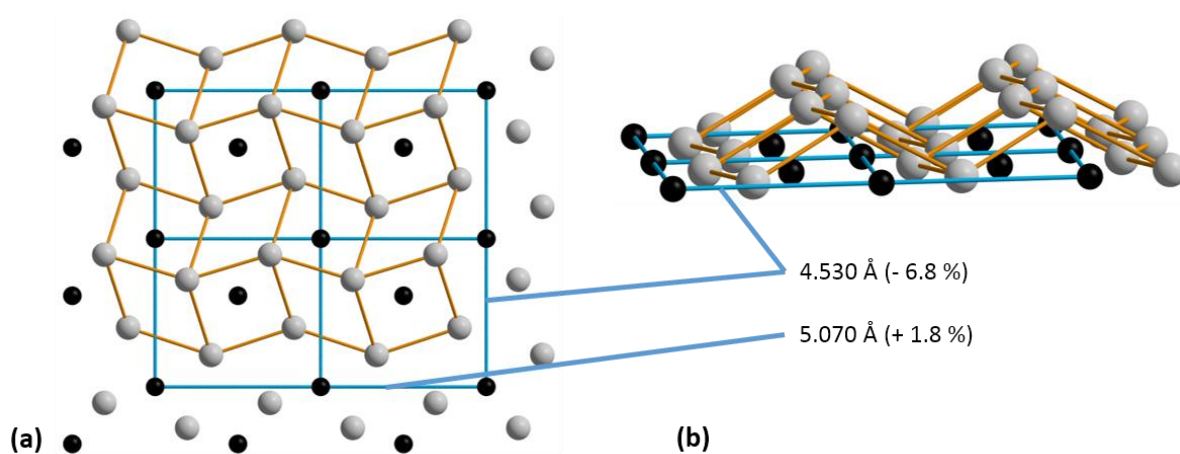


Abbildung 31: Projektion einer Schicht des (010)-Gitterschnitts aus dem Volumencarbid Co_3C (a) und Seitenansicht (b) mit Co-Atomen in Grau, C-Atomen in Schwarz. Kürzeste Co-Co-Abstände in Orange und „quadratische“ Subzelle des abgeleiteten Oberflächencarbids in Blau. Angegeben sind zusätzlich die Gitterparameter der Subzelle für das Volumencarbid und in Klammern deren prozentuale Abweichung zu den Sollparametern des Oberflächencarbids.

Der Vergleich der LEED-Muster bestätigt, dass die auf Co(0001) erhaltene Phase eine dem Ni_2C identische Symmetrie besaß. Die durch rotgestrichelte Kreise markierten Reflexpositionen des auf Co(0001) gemessenen LEED-Bildes [Abbildung 30 (a)] stimmen mit den Reflexpositionen der „clock-reconstruction“ auf Ni(111) [Abbildung 30 (c)] überein. Die Einheitszelle ergibt sich aus der Koinzidenzperiode zwischen Substratgitter und Übergitter. Eine verzerrte (010)-Ebene des Volumencarbids besitzt eine kleinere, nahezu quadratische Einheitszelle. Die kürzere Seite dieser Subzelle (rote Kästen in Abbildung 30) ist um $\pm 2.54^\circ$ relativ zu den $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Substratrichtungen rotiert. Die Bezeichnung als „Streifenphase“ ergibt sich aus der charakteristischen Darstellung der Struktur im STM. Durch das Auftreten paralleler Streifen im Abstand von 15.67 \AA entlang der verschiedenen Rotations- und Spiegeldomänen ist die Struktur im STM sehr leicht aufzulösen. STM-Bilder des Ni_2C aus der Literatur zeigten ein sehr ähnliches Erscheinungsbild.^[44]

In einer frühen Phase der Erstpräparation eines Einkristalls wurde kurzzeitig kontaminiertes Ar zum Sputtern eingesetzt. Ursächlich war ein Leck in der Gasleitung. Im QMS konnten relevante Anteile N_2 und O_2 im Ar nachgewiesen werden. Die Verunreinigung mit Luft wurde zu etwa 1 % abgeschätzt. (Mit einem Neuaufbau der Gasleitung konnte das Problem behoben werden.) Im AES wurde in dieser Phase nach der Präparation Stickstoff auf der Oberfläche nachgewiesen (bis zu 25 %ML). In diesem Zusammenhang wurde eine mit dem Carbid strukturell identische Phase beobachtet. Vermutlich handelte es sich hierbei um ein Oberflächennitrid Co_2N . (Auf Ni(100) wurde durch Beschuss mit Stickstoffionen ein Nickelnitrid mit einer dem Ni_2C identischen Struktur erzeugt.^[232]) Abbildung 32 (a) zeigt die typischen Streifen der Überstruktur im Abstand von knapp 16 \AA in verschiedenen Rotationsdomänen (blaue Linien). Zu sehen sind vier der sechs möglichen Rotationsdomänen. Abbildung 32 (b) und (c) zeigen ein hochaufgelöstes STM-Bild und dessen Fouriertransformierte. Eingezeichnet sind jeweils die „quadratische“ Subzelle (rot) und die Einheitszelle der Überstruktur nach dem Modell der „clock-reconstruction“ (Abbildung 30). In Abbildung 32 (b) erkennt man deutlich zwei Strukturen, eine Streifung und eine überlagerte, verzerrte quadratische Feinstruktur. Abbildung 32 (d) zeigt deutlich die Streifen der Überstruktur (markiert durch blaue Linien auf der linken Seite in der Abbildung) und die „quadratische“ Subzelle mit einer Länge von 5 \AA (markiert durch die blaue Einheitszelle mit roten quadratischen Subzellen nach dem Modell der „clock-reconstruction“ auf der rechten Seite der Abbildung).

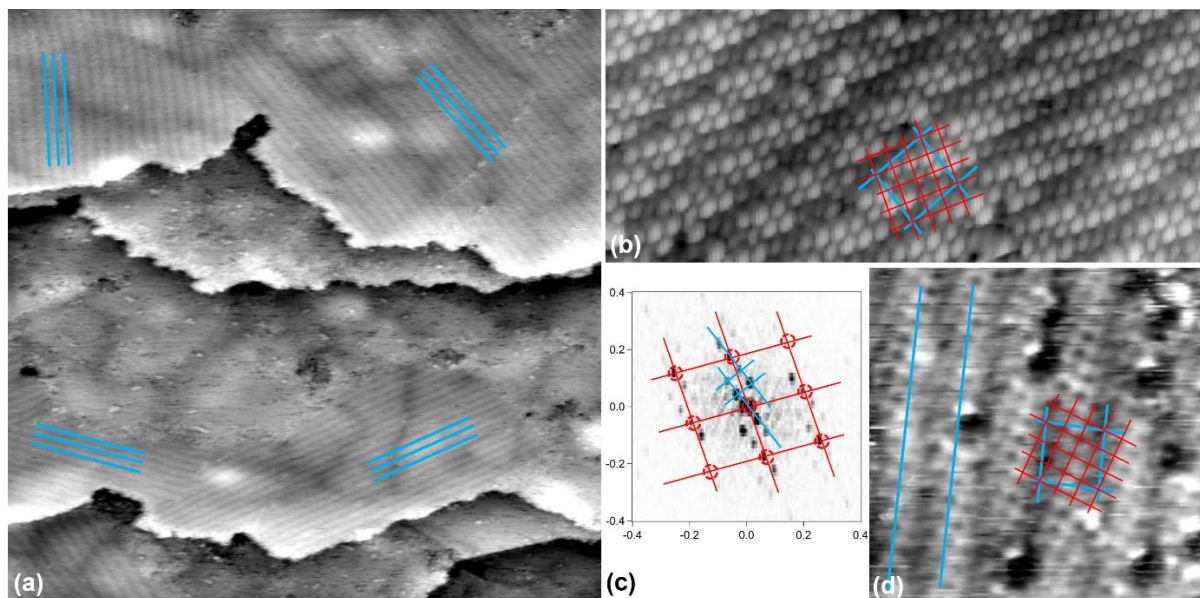


Abbildung 32: STM-Aufnahmen der „clock-reconstruction“. Hervorgehoben sind die markanten Streifen und die Einheitszelle der Überstruktur (blau). Zudem ist die „quadratische“ Subzelle eingezeichnet (rot). (a) Übersichtsbild ($800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$, gefiltert). (b) Detailaufnahme ($70 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$, $I_t = 30 \text{ nA}$, $U_t = -0.1 \text{ V}$) mit (c) zugehöriger Fouriertransformierten. (d) Weiteres Detailbild ($100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$, gefiltert).

4.1.2 H₂S auf Co(0001)

Schwefelhaltige Verbindungen im Reaktionsgas gelten in vielen heterogen katalysierten Prozessen als Katalysatorgift und auch als potentielle Ursache für Deaktivierung in der FTS.^[32] In UHV-Studien wurde nach Tieftemperaturadsorption von H₂S und nachfolgender thermischer Entfernung von H₂ eine (2x2)S-Überstruktur ($\theta_s = 0.25$ ML) auf Co(0001) gemessen. Schwefel ist stark auf der Oberfläche gebunden und blockt effektiv die Adsorption von H₂ und CO.^[49, 58, 59] In dieser Arbeit wurde daher zusätzlich die Adsorption von H₂S auf Co(0001) untersucht.

Das benötigte H₂S wurde durch Reaktion von Phosphorsäure mit Natriumsulfid unter Luftausschluss erzeugt und in eine Glasampulle mit Hahn geleitet. Diese wurde anschließend über einen Vakuumschlauch an ein Leck-Ventil der UHV-Kammer (Tieftemperatur-STM-Apparatur, Kapitel 2.2.1) angeschlossen. Zur Evakuierung des Leitungssystems vor dem Öffnen der Ampulle stand eine Drehschieberpumpe mit Zeolithfalle zur Verfügung. Im Massenspektrum konnte H₂S nachgewiesen werden, jedoch mit deutlichen Verunreinigungen von Luft (Abbildung 33).

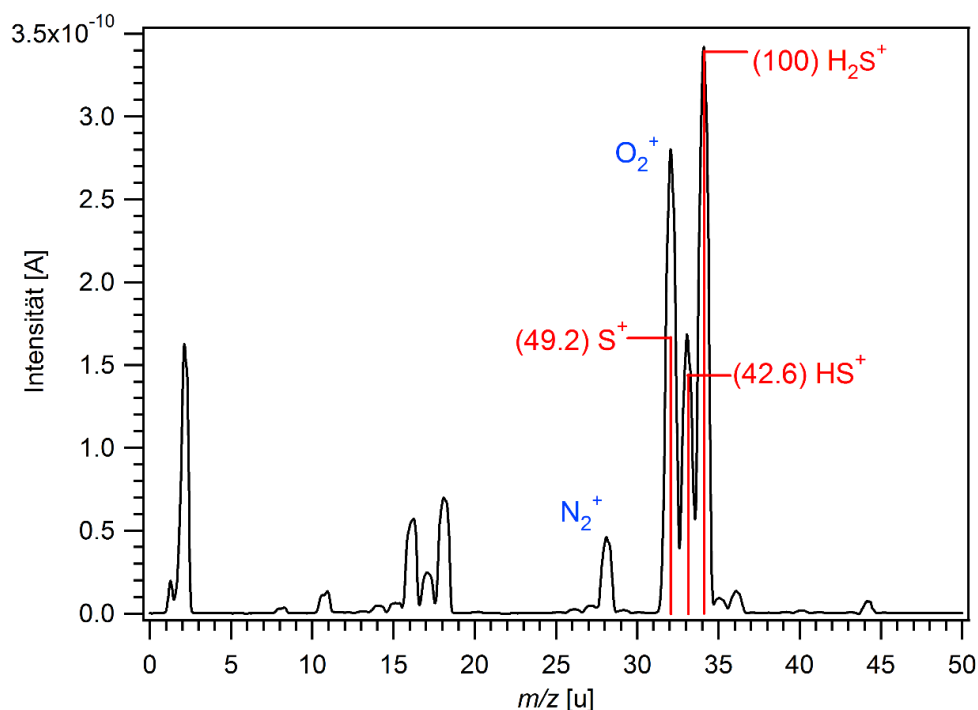


Abbildung 33: Untergrund-korrigiertes QMS-Vollspektrum des eingesetzten H₂S (schwarz). Rot eingezeichnet sind die relativen Intensitäten der Hauptkanäle nach Dibeler und Rosenstock^[233], die Zahlen in Klammern sind die prozentualen Anteile. Auf den Kanälen $m/z = 28$ und $m/z = 32$ wurden Verunreinigungen durch Luft gemessen (blau).

Nach der Dosierung von 6 L H_2S bei Raumtemperatur zeigte AES das Erreichen der Sättigungsdosierung an ($\theta_{\text{S}} = 1 \text{ ML}$). Daneben wurde auch Kohlenstoff nachgewiesen ($\theta_{\text{C}} = 1/4 \text{ ML}$). Die absoluten Bedeckungen θ geben hier jedoch nur ungefähre Werte an. Die Quantifizierung anhand von AES-Intensitäten ist unpräzise. Zusätzlich führt die Nichtberücksichtigung der Dämpfung im Co KLL-Signal bei diesen hohen Bedeckungen zu einer Überschätzung der Konzentration an S und C. Die Sättigungsbedeckung von S auf Co(0001) nach Raumtemperaturdosierung von H_2S wurde in der Literatur zu $1/3 \text{ ML}$ angegeben.^[234] In vorliegender Arbeit war im LEED nach H_2S -Dosierung hauptsächlich eine diffuse (1×1) -Struktur zu erkennen. Heizen auf 375°C führte zu keiner Veränderung im AES-Signal und im LEED-Bild. Die $(2 \times 2)\text{S}$ -Struktur wurde nicht erhalten. Die auf diese Weise präparierte Oberfläche wurde im STM untersucht (Abbildung 34).

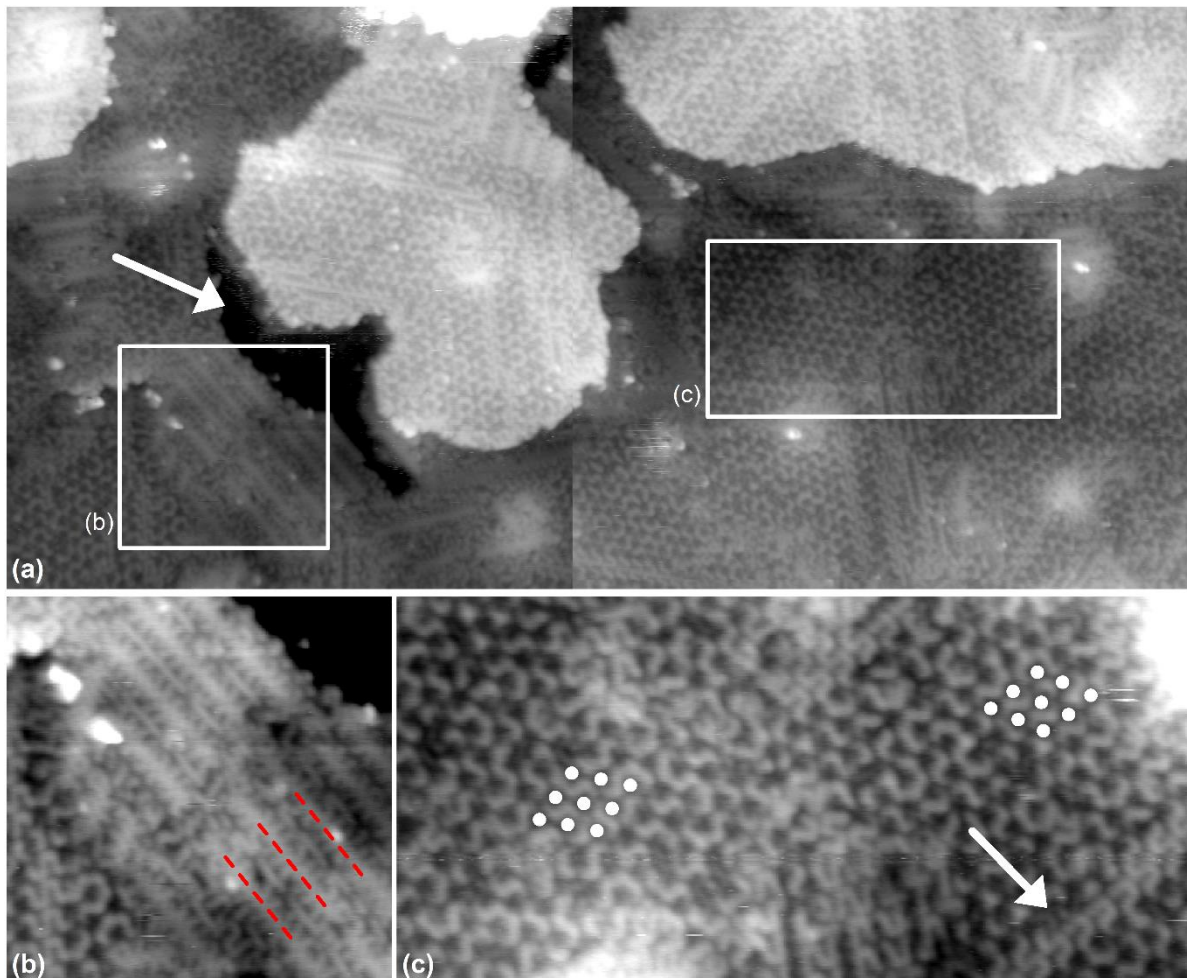


Abbildung 34: Raumtemperatur STM-Aufnahmen von Co(0001) nach Sättigungsdosierung (6 L) H_2S bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen auf 375°C ($I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$). (a) Übersichtsbild mit monoatomarem Loch (angezeigt durch einen weißen Pfeil) ($450 \text{ Å} \times 900 \text{ Å}$). (b) Vergrößerung mit dünnen Streifen (rot markiert) und Detailstruktur zwischen den Streifen ($160 \text{ Å} \times 160 \text{ Å}$). (c) Vergrößerter Bereich mit Honigwaben-Struktur mit Hervorhebung der unterschiedlichen Rotationsdomänen (weiße Punkte) sowie einer Domänengrenze (angezeigt durch einen weißen Pfeil) ($140 \text{ Å} \times 280 \text{ Å}$).

Die Topographie zeigte sich im Vergleich zur sauberen Probe wenig verändert. Die Terrassengröße war ähnlich, es wurden meist monoatomare Stufen ohne ausgerichtete Stufenkanten gefunden. Untypisch ist jedoch die Bildung von Löchern der Tiefe einer atomaren Stufe auf den Terrassen [weißer Pfeil in Abbildung 34 (a)]. Weiter ließen sich markante Strukturen auf den Terrassen ausmachen. In Abbildung 34 (c) sind zwei verschiedene Rotationsdomänen mit einem Honigwaben-Motiv zu erkennen, welches eine $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Symmetrie zeigt (angezeigt durch weiße Punkte). Im Mittel wurde ein Gitterparameter von 11.0 \AA und ein Rotationswinkel von 14.4° zwischen den beiden Domänen gemessen (Sollwerte: $\sqrt{19}\cdot 2.51\text{ \AA} = 10.94\text{ \AA}$; 13.2°). Die einzelnen Domänen überstiegen dabei nie die Größe einiger weniger Einheitszellen. Aufgrund der geringen Domänengröße wurde im LEED kein klares Beugungsbild erhalten. Da diese Struktur bisher nicht für das System S/Co(0001) berichtet wurde, und da neben Schwefel auch signifikante Mengen Kohlenstoff auf der Oberfläche gemessen wurden, kann eine gemischte C-S-Oberflächenphase vermutet werden. Alternativ ist auch eine Rekonstruktion unter Beteiligung von Cobaltatomen denkbar. Die dazu benötigte Materialumlagerung könnte das Auftreten von Löchern erklären. Neben dem Honigwaben-Motiv wurden im STM zudem zwei Arten von hellen Streifen unterschiedlicher Dicke und Orientierung beobachtet. Die dickeren Streifen zeigten dabei die Domänengrenzen unterschiedlicher benachbarter Translations- oder Rotationsdomänen der Bienenwabenstruktur an [markiert durch einen weißen Pfeil in Abbildung 34 (c)]. Sie waren daher immer entlang von Gittervektoren der Wabenstruktur orientiert. Die etwas dünneren Streifen hingegen verliefen entlang der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Richtungen des Substrats und hatten meist einen regelmäßigen Abstand von etwa 20 \AA zueinander [markiert durch rot-gestrichelte Linien in Abbildung 34 (b)]. Ihr Winkel zur Wabenstruktur wurde im Mittel mit 23° gemessen. Im Detailbild lässt sich zudem eine zusätzliche Feinstruktur erkennen [Abbildung 34 (b)]. Mittig zwischen den dicken Streifen verliefen kollinear zu diesen, zusätzlich dünnere Streifen. Dazu orthogonal verliefen (entlang der $\langle\bar{1}10\rangle$ -Richtungen des Substrats) nochmals dünne Streifen, die in einem Abstand von etwa 7 \AA zueinander standen.

Bereits nach geringen Dosen von H_2S war die Oberfläche vollständig durch verschieden strukturierte Phasen besetzt. In STM-Aufnahmen bei Raumtemperatur im UHV (nach Sättigungsdosierung von H_2S bei Raumtemperatur und nachfolgender thermischer Desorption des Wasserstoffs bei $375\text{ }^\circ\text{C}$) wurde jedoch nicht die $(2\times 2)\text{S}$ -Überstruktur, die einzige literaturbekannte geordnete Adsorptionsphase von atomarem Schwefel auf der Co(0001)-Oberfläche, erhalten. Ein Großteil der Fläche war hingegen mit einer bislang unbekannten $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur bedeckt. Da im AES neben Schwefel auch Kohlenstoff detektiert wurde, lässt sich vermuten, dass es sich um eine gemischte C-S-Oberflächenphase handelt. Monoatomare Löcher auf der Oberfläche lassen zudem die Beteiligung einer Rekonstruktion des Cobalts möglich erscheinen.

4.1.3 O₂ auf Co(0001)

Die Chemisorption von Sauerstoff auf der Cobaltoberfläche ist im Zusammenhang mit der FTS von Interesse. Atomarer Sauerstoff ist das primäre Produkt der CO-Dissoziation und reagiert mit Wasserstoff zum Reaktionsprodukt Wasser ab. Die Oxidation von Cobalt wird als möglicher Deaktivierungsmechanismus diskutiert. Ein Oberflächenoxid ist aber auch als katalytisch aktive Phase in der Reaktion denkbar. Zudem zeigt die Cobaltoberfläche eine hohe Oxophilie, weswegen Verunreinigungen durch Sauerstoff im Zusammenhang mit Oberflächenuntersuchungen diskutiert werden müssen. Eine mögliche Beobachtung von atomar adsorbiertem Sauerstoff käme auch als indirekter Nachweis der CO-Dissoziation in Frage. Der Einfluss von Luftkontakt ist schließlich für die Interpretation der *ex situ*-XPS-Ergebnisse an der XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4) von Belang, da hier ein Transport der Proben an Luft unvermeidbar war. (In Anhang 2 dieser Arbeit findet sich eine Aufstellung relevanter XPS-Literaturdaten für das System Co-O.)

Um einen ersten Einblick in das komplizierte Oxidationsverhalten von Cobalt zu gewinnen, wurde Sauerstoff zunächst unter Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur auf die Co(0001)-Oberfläche dosiert. Zur besseren Einordnung der Experimente ist an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung der relevanten Literatur vorangestellt.

Cobaltoxid ist bei Raumtemperatur noch bei sehr niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken thermodynamisch stabil.^[235] Auf Co(0001) bildet sich wie auch auf polykristallinem Cobalt das Cobaltoxid CoO.^[78, 87, 96, 236, 237] Die Literatur beschreibt bei sehr niedrigen O₂-Dosierungen zunächst einen scharfen Anstieg im XPS- und AES-Sauerstoffsignal (Phase I). Nach etwa 10 – 30 L kommt es zu einer ersten Sättigung (Phase II). Nach weiterer Dosierung beginnt das Signal, ab etwa 20 L bis mehr als 60 L erneut zu steigen (Phase III), um nach etwa 150 – \approx 1000 L die endgültige Sättigung zu erreichen (Phase IV).^[78, 87, 96, 97] In Phase I kommt es zunächst zur Chemisorption von atomarem Sauerstoff. [In einer Studie an der rekristallisierten Co(0001)-Oberfläche (einer getemperten polykristallinen Folie) wurde die gleichzeitige Diffusion von Sauerstoff in das Volumen postuliert.^[88] Die Fähigkeit atomaren Sauerstoffs zur Volumenmigration nimmt demnach mit steigender Defektdichte zu.^[97] Bereits in Phase I wurde jedoch ab einer Dosierung von etwa 5 L die Ausbildung eines Oberflächenoxids beobachtet. Die Struktur entsprach dabei einem Ausschnitt des Volumenoxids CoO parallel zu dessen trigonaler (111)-Ebene. Bei 6.5 L wurde im LEED eine schlecht geordnete (5x5)-Überstruktur beobachtet, eine Koinzidenzstruktur einer einzelnen Schicht des um etwa 4 % gestreckten CoO(111)-Übergitters mit dem Co(0001)-Substratgitter.^[87] In einer anderen Studie wurde diese Überstruktur nicht beobachtet.^[96] Stattdessen wurden ab einer Dosierung von 10 L im LEED zusätzliche Reflexe von hexagonaler Symmetrie beobachtet, welche beginnend bei den (1x1)-Reflexpositionen des Substrats mit zunehmender Dosierung in Richtung des (00)-Reflexes wanderten. Ab einer Dosis von 1000 L

war der Prozess beendet und die Reflexpositionen des Volumenoxids CoO in (111)-Orientierung erreicht. Durch Ionenbeschuss wurde eine Schichtdicke des Oxids von 10 – 30 Å bestimmt.^[96] (Durch wiederholte Adsorption von H₂O und thermische Entfernung von H₂ wurde das Oxid ebenfalls erhalten.^[105]) In Phase IV bei Dosierungen über 2000 L O₂ und anschließendem Heizen auf 330 °C wurde schließlich die Bildung von Co₃O₄ formuliert. Dieses zeigte im LEED eine (10x10) -Koinzidenzstruktur von (111)-orientiertem Co₃O₄ auf Co(0001).^[87] [Auch auf polykristallinen Proben wurde die Bildung von Co₃O₄ bei hohen Drücken (0.33 mbar) berichtet.^[237]] In einer anderen Studie an Co(0001) hingegen wurde bei leicht erhöhten Temperaturen auch bei vergleichsweise hohen Dosierungen (10 000 L) ausschließlich die Bildung des Oxids CoO in der Orientierung (111) beobachtet. Im LEED waren keine Substratreflexe, nur die diffuse (1x1)-Struktur des Oxids zu erkennen. Die Dicke der Oxidschicht wurde zu 20 – 30 Å abgeschätzt.^[102] Auch in einer Studie an einem Co(0001)-Einkristall, welcher zuvor häufig über die Temperatur des Phasenübergangs geheizt wurde, wurde nach 5000 L O₂ nur CoO(111) beobachtet.^[97]

In der vorliegenden Arbeit wurden im LEED nach einer O₂-Dosis von 15 L bei Raumtemperatur zusätzliche Reflexe beobachtet. Die bei einer Elektronenenergie von 57 eV erkennbaren Zusatzreflexe liegen etwa auf halbzahligen Positionen zwischen den Substratreflexen [Abbildung 35 (a)]. In der Literatur wurde ausschließlich auf einer Co(0001)-Oberfläche eines Volumeneinkristalls, welcher zuvor häufig über die Phasenübergangstemperatur geheizt wurde, im Bereich einer O₂-Dosierung von 10 – 20 L eine geordnete (2x2)-Überstruktur berichtet.^[97] Im hier erhaltenen Beugungsbild bei 92 eV wird dann auch deutlich, dass es nicht mit einer einfachen (2x2)-Struktur beschrieben werden kann [blaue Kreise in Abbildung 35 (b)]. Ein ähnliches Beugungsbild wurde in der Literatur beschrieben und CoO zugeordnet.^[87] Es handelte sich aller Wahrscheinlichkeit nach entweder um eine Zwischenphase bei der Ausbildung des Oberflächenoxids, oder um eine geordnete Coadsorptionsphase von Sauerstoff und CO, welches aus dem Restgas adsorbierte. Eine eindeutige Festlegung der Einheitszelle konnte aufgrund der unscharfen Reflexe (entsprechend einer schlecht geordneten Überstruktur) nicht gelingen. Nach Dosierung von 250 L O₂ wurde dann ein anders Beugungsbild mit Reflexen in einer hexagonalen Anordnung beobachtet, die die gleiche Orientierung wie das Substratgitter aufwiesen, aber einer Struktur mit größerer Gitterkonstante entsprachen [Abbildung 35 (c)]. Es könnte sich demnach um (111)-orientierte Schichten des Volumenoxids CoO gehandelt haben.^[87, 96, 102]

Im STM konnten nach Dosierung von wenigen Langmuir O₂ keine zusätzlichen Strukturen beobachtet werden. Dies erklärt sich möglicherweise dadurch, dass in den durchgeführten STM-Experimenten aus dem Restgas adsorbiertes CO die Chemisorption von Sauerstoff teilweise blockierte oder den Sauerstoff unter Bildung von CO₂ entfernte.^[87] (Ohne Turbomolekularpumpe tritt ein höherer CO-Hintergrunddruck auf.) Möglich ist auch, dass sich zunächst nur Inseln der Oxidphase bilden, welche im STM-Experiment nicht gefunden wurden.

(Bei großen, weit voneinander entfernten Oxidinseln wären die typischen kleinen Ausschnitte der STM-Bilder nicht unbedingt repräsentativ.)

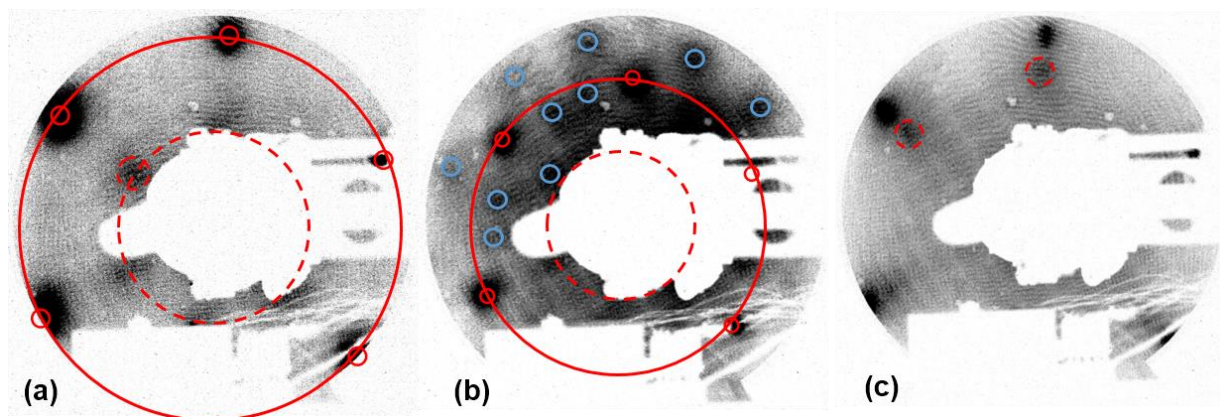


Abbildung 35: LEED-Aufnahmen der Co(0001)-Oberfläche nach O₂-Dosierung bei Raumtemperatur. (a) nach 15 L O₂ bei 57 eV mit Markierung der (1x1)-Reflexe (durchgezogene rote Kreise) sowie einer möglichen (2x2)O-Überstruktur (gestrichelte rote Kreise). (b) nach 15 L O₂ bei 92 eV mit zusätzlicher Markierung der gemessenen Überstrukturreflexe (blaue Kreise). (c) nach 250 L O₂ bei 57 eV mit Markierung der Oxid-Reflexe (gestrichelte rote Kreise).

Erst nach Dosierung größerer Mengen O₂ (250 L) zeigten sich lokale Umstrukturierungsphänomene im STM. In Abbildung 36 erkennt man, dass die typischen glatten Stufenkanten der unbedeckten Oberfläche nicht mehr vorhanden waren. Der Verlauf der atomaren Stufen war nun stark unregelmäßig und aufgeraut, wobei sich Teile abgeschnürt hatten und monoatomare Löcher entstanden sind. Dies weist auf eine Umordnung der Cobaltatome der Oberfläche hin. Es ist zudem die Bildung einer neuen Struktur in Form heller Punkte zu erkennen. Die Punkte standen zueinander in einem kürzesten Abstand von etwa 5 Å. Die Richtungen des kürzesten Abstands entsprachen dabei etwa den $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Substratrichtungen. Eine hexagonale Ordnung lässt sich jedoch nicht erkennen. Eine lokale Bildung einer (2x2)O-Adsorptionsphase mit $a = 5.02 \text{ Å}$ ist zwar möglich,^[97] die im STM beobachteten Umstrukturierungen sprechen aber vielmehr für die Ausbildung einer Oxidphase. Wahrscheinlich ist, dass es sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im LEED [Abbildung 35 (c)] um die beginnende Bildung von CoO handelte.

Die Ergebnisse der UHV-Experimente zur O₂-Adsorption bei Raumtemperatur deuten im Einklang mit der Literatur auf eine sehr rasche Oxidation der Co(0001)-Oberfläche hin. Hinweise auf eine geordnete Phase von adsorbierten O-Atomen wurden nicht gefunden. Möglicherweise verhinderte die hohe Mobilität von adsorbierten O-Atomen bei Raumtemperatur die Ausbildung einer geordneten Adsorbatphase. Dies sollte in ergänzenden Adsorptionsexperimenten bei niedrigen Temperaturen überprüft werden.

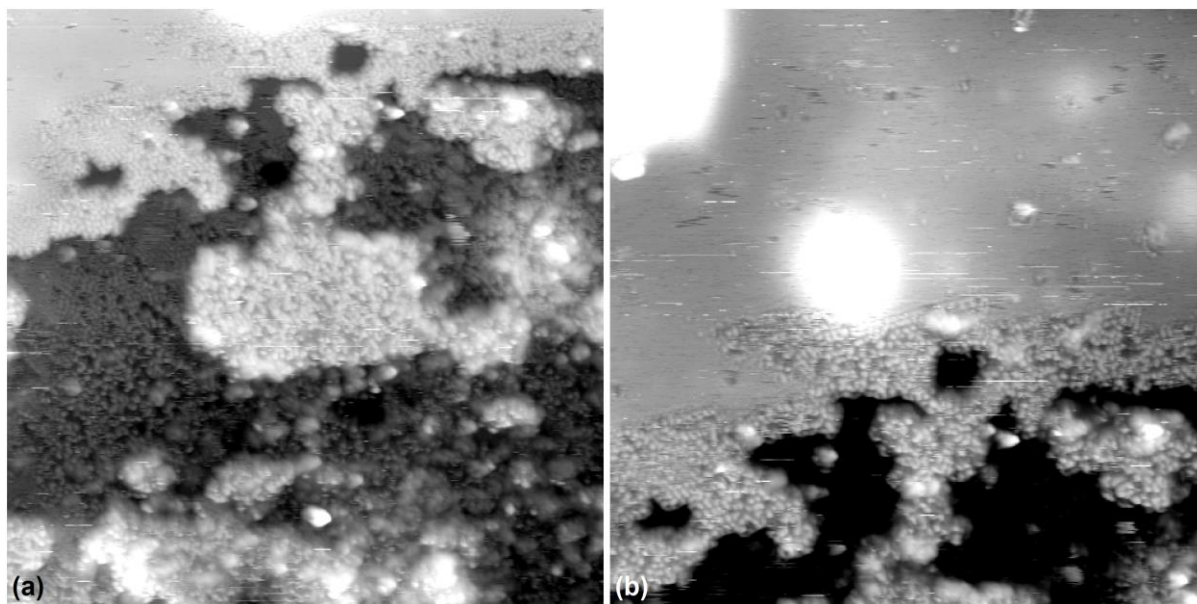


Abbildung 36: STM-Aufnahmen von Co(0001) nach Dosierung von 250 L O₂ bei Raumtemperatur ($I_t = 0.3$ nA, $U_t = +0.3$ V). (a) 500 Å x 500 Å. (b) 430 Å x 430 Å.

Zunächst sollen die LEED-Beugungsbilder nach Tieftemperatur-Dosierung betrachtet werden. In einem ersten Experiment wurden noch während des Abkühlens von ungefähr -111 °C auf -147 °C 10 L O₂ dosiert. Dadurch sollte vermieden werden, dass während der Abkühlphase Restgasmoleküle adsorbierten und die Oberfläche für Sauerstoff blockierten. [Bedingt durch den apparativen Aufbau an der Video-STM-Apparatur (siehe Kapitel 2.2.2) konnte bei dieser Tieftemperatur-LEED-Messung die Temperatur nur am Probenteller, nicht direkt am verwendeten einkristallinen Film gemessen werden.] Nach weiterem Kühlen bis auf eine ungefähre Temperatur von -162 °C wurde die Oberfläche im LEED betrachtet. Dabei wurde das LEED-Muster von Abbildung 37 (a) und (b) erhalten. Eine weitere Zudosierung von 5 L O₂ bei dieser Temperatur führte zu keiner Änderung im LEED-Bild. Zu sehen ist neben den Grundgitterreflexen ein zusätzliches hexagonales Gitter (in stärkerer Ausprägung nach höherer Dosierung). Die zusätzlichen Reflexe wiesen die gleiche Orientierung wie das Grundgitter auf und waren im Vergleich zu den Grundgitterreflexen um etwa 25 % in Richtung des (00)-Reflexes nach innen gerückt. Ein vergleichbares Beugungsbild wurde in schwächerer Ausprägung bereits nach Dosierung einer deutlich größeren Menge O₂ bei Raumtemperatur erhalten [Abbildung 35 (c)]. Es kam daher vermutlich, wie schon im Experiment bei Raumtemperatur, zur Ausbildung von CoO in (111)-Orientierung [Abbildung 37 (c)].^[96] Die Gitterkonstante einer (111)-Ebene von CoO (NaCl-Typ) beträgt 3.02 Å^[238] in hinreichender Übereinstimmung mit dem Wert aus den Reflexpositionen [Abbildung 37 (a) und (b)] von etwa 3.3 Å.

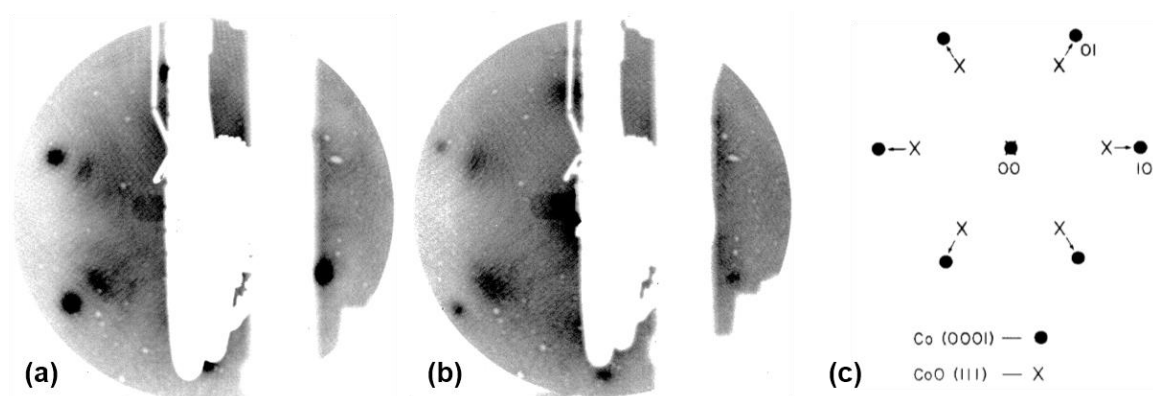


Abbildung 37: LEED-Aufnahmen nach O₂-Dosierung bei einer ungefähren Temperatur von -162 °C. (a) 10 L O₂ bei 87 eV. (b) 15 L O₂ bei 72 eV. (c) schematische Darstellung der Bildung von CoO(111) im LEED (entnommen aus Lee *et al.*^[96]). Die Reflexe wandern mit zunehmender O₂-Dosierung von den Substratpositionen (Punkte) zu den Positionen des Volumenoxids (Kreuze).

In einem Dosierexperiment bei noch niedrigeren Temperaturen von ungefähr -165 – -170 °C nahm während der Dosierung auf die frisch präparierte Oberfläche im LEED die Intensität der Substratreflexe sukzessive ab, es kam nicht zur Ausbildung zusätzlicher Reflexe. Nach 10 L O₂ schließlich waren die Substratreflexe kaum noch zu erkennen. In Abbildung 38 (a) ist die (1x1)-Struktur des Substrats am Rande des LEED-Schirms nur noch schwach zu sehen. Nach anschließendem Heizen auf -80 °C [Abbildung 38 (b)] waren Reflexe an den Positionen von CoO(111) erschienen, nun allerdings verschmiert zu einem Ring um den (00)-Reflex. Dies bedeutet, dass diverse Rotationsdomänen in willkürlicher Orientierung relativ zum Substrat existierten. Dieses LEED-Muster blieb auch nach weiterem Heizen bis auf Raumtemperatur erhalten [Abbildung 38 (c)]. Erklärt werden kann dieses Verhalten mit der Ausbildung einer ungeordneten Phase von atomarem oder molekularem Sauerstoff bei der Adsorption bei einer ungefähren Temperatur von -170 °C [Abbildung 38 (a)]. In der Literatur wurde bei -196 °C auf dem defektreichen Co(0001) bei O₂-Dosierung ein rapider Anstieg im Sauerstoff AES-Signal berichtet, welcher als molekulare Adsorption von O₂ interpretiert wurde.^[97] Unabhängig davon, ob es sich um adsorbierte Sauerstoffatome oder -Moleküle handelte wurde mit steigender Temperatur die Bildung von CoO(111) kinetisch möglich (nach Dissoziation der Moleküle). Die Ausprägung verschiedener Rotationsdomänen [Abbildung 38 (b) und (c)] im Gegensatz zu der zum Substrat kollinearen Überstruktur im vorangegangenen Experiment (Abbildung 37) begründet sich vielleicht dadurch, dass die Oberfläche während des Heizens bereits mit Sauerstoff übersättigt war. Die schnelle (kinetische) Oxidbildung führte dann zur Ausbildung vieler rotierter Phasen. In den LEED-Experimenten bei tiefer Temperatur wurden somit erneut keine Hinweise auf eine geordnete Adsorbatphase gefunden.

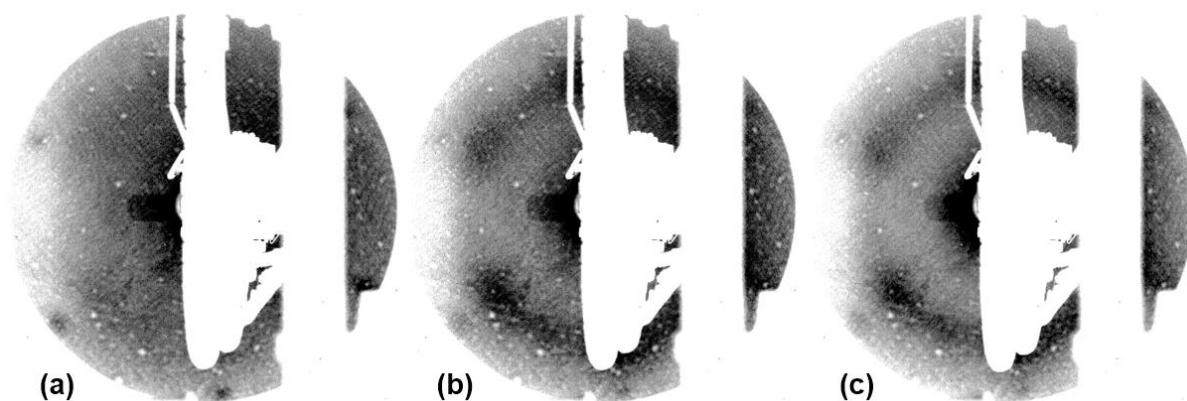


Abbildung 38: LEED-Aufnahmen (62 eV) nach 10 L O₂ bei etwa -170 °C (a) und nach anschließendem Heizen auf etwa -80 °C (b) und weiterem Heizen bis auf Raumtemperatur (c).

Wie bereits erwähnt, wurde bei Raumtemperatur im STM keine Adsorbatphase nach Dosierung geringer Mengen (wenige L) O₂, also vor Ausbildung der vermuteten Oxidphase, beobachtet. Die LEED-Experimente bei tiefen Temperaturen deuteten sogar darauf hin, dass die Oxidation der Oberfläche bei tiefen Temperaturen noch schneller vonstattengeht als bei Raumtemperatur. Wird die Temperatur sehr weit herabgesenkt ($\approx -140 - -170$ °C), findet hingegen keine Oxidation mehr statt, sondern es kommt zu einer ungeordneten Adsorbatphase von Sauerstoffatomen oder -Molekülen, ausgehend von welcher sich durch Temperaturerhöhung die Oxidphase erhalten lässt.

Mit dem STM lassen sich im Gegensatz zum LEED auch ungeordnete, oder nur sehr lokal geordnete Strukturen betrachten. Abbildung 39 (a) zeigt eine Tieftemperatur-STM-Aufnahme nach Dosierung bei -90 °C. Im Versuch, nicht direkt die Oxidphase zu erhalten, wurden lediglich 2 L O₂ dosiert. Zu sehen ist eine teilweise mit hellen Punkten bedeckte Terrasse. Die Punkte lagen mancherorts ungeordnet vor (linke Bildseite), bildeten aber hauptsächlich geordnete Bereiche mit einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur (große Insel im rechten Teil des Bildes). Nach anschließendem Abkühlen auf -206 °C blieb das Bild unverändert [Abbildung 39 (b)]. In der zugehörigen Fouriertransformierten werden die Gitterpunkte beider Rotationsdomänen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur abgebildet [blaue und rote Kreise Abbildung 39 (c)]. Überstrukturen dieser Translationssymmetrie wurden auf Co(0001) bisher ausschließlich nach Adsorption von Benzol^[113, 114] und CO^[70, 74, 80], nicht im Zusammenhang mit O₂ berichtet. Das Vorhandensein relevanter Mengen Benzol im Restgas ist unwahrscheinlich. CO ist zwar ein Hauptbestandteil des Restgases, bei den sehr niedrigen Temperaturen der STM-Messung sollte jedoch die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ/\text{CO}$ -Struktur stabil sein.^[80] Zudem wurde die Struktur erst nach Dosierung von 2 L O₂ beobachtet. Es wird daher angenommen, dass eine neue Phase von atomar adsorbiertem Sauerstoff entdeckt wurde.

Gleichzeitig wurde die Ausbildung dieser Struktur jedoch nicht im LEED im Verlauf der O₂-Dosierung bei ungefähr -170 °C beobachtet. Möglicherweise verhinderte die geringe

Domänengröße die Detektion im LEED. Eventuell ist diese Phase aber auch nur in einem gewissen Parameter-Fenster stabil. Bei sehr niedrigen Temperaturen liegt atomar oder molekular adsorbierter Sauerstoff auf der Fläche vor [siehe LEED-Experiment aus Abbildung 38 (a) nach O₂-Dosierung bei ≈ -170 °C]. Höhere Temperaturen erlauben die Diffusion auf der Oberfläche oder in das Volumen, weswegen in den oben beschriebenen Raumtemperatur-Experimenten keine Adsorptionsphase nachgewiesen wurde. Im Temperaturbereich dazwischen reicht bereits eine geringe Menge Sauerstoff zur Bildung eines Oberflächenoxids aus [siehe LEED-Experiment aus Abbildung 37 bei ≈ -162 °C nach Dosierung von 10 L O₂ im Bereich von ≈ -111 – -147 °C und LEED-Experiment aus Abbildung 38 (c) bei ≈ -80 °C]. Auch in der Literatur wurde die Oxidation bis hin zu sehr tiefen Temperaturen berichtet. Auf rekristallisiertem Co(0001) wurde bei -153 °C die dissoziative Adsorption von O₂ und Bildung von Co₃O₄ bereits ab 0.6 L O₂ berichtet.^[88] Erklärt wurde dies mit der stark inhibierten Volumendiffusion bei niedriger Temperatur, wodurch adsorbierter Sauerstoff an der Oberfläche verbleibt und zur Bildung des Oxids zur Verfügung steht. Die rasche Bildung von Co₃O₄ wurde auf einem Co(0001)-Film [aufgedampft auf ein W(110)-Substrat] gar bei einer Temperatur von -193 °C berichtet.^[239] Eine nicht aktivierte Oxidbildung in Konkurrenz zu einer aktivierten Volumendiffusion von Sauerstoff liefert eine schlüssige Erklärung für das beobachtete Oxidationsverhalten bei tiefen Temperaturen. Gleichzeitig erscheint eine Oxidation bei derart niedrigen Temperaturen ungewöhnlich. Gleiches gilt für die Volumendiffusion. Möglicherweise sorgen Oberflächenspannungen, erzeugt zum Beispiel durch die Vielzahl an Schraubenversetzungen, für eine Herabsenkung der Aktivierungsbarrieren. Dann ließen sich womöglich Oxidationszentren auf der Oberfläche finden. Die Klärung dieser Fragen erfordert die Durchführung umfangreicherer Tieftemperatur-STM-Untersuchungen.

Im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese ist natürlich speziell die Reaktivität von Sauerstoff auf der Cobaltoberfläche bei den Temperaturen der Reaktion (200 – 240 °C) von Interesse.^[16] In weiteren Untersuchungen wurde daher O₂ bei erhöhten Temperaturen adsorbiert.

Abbildung 40 zeigt ein Experiment, bei dem O₂ portionsweise bei 220 °C dosiert wurde, und anschließend jeweils ein XP-Spektrum der O 1s-Region aufgenommen wurde. Man erkennt zunächst einen steilen Anstieg, dann ab etwa 30 L ein Abflachen der O 1s-Intensität [Abbildung 40 (a)]. Bei weiterer Dosierung stieg die O 1s-Integralintensität ab etwa 1000 L O₂ erneut scharf an [Abbildung 40 (b)], was mit einer beginnenden Änderung der Form des Co 2p-Peaks einherging. Abbildung 41 (a) zeigt die zugehörigen Co 2p-Spektren nach den Dosierungen von 1000 – 5500 L. Die Änderungen im Co 2p-Signal deuten auf die Ausbildung einer mehrere Lagen dicken Phase hin.

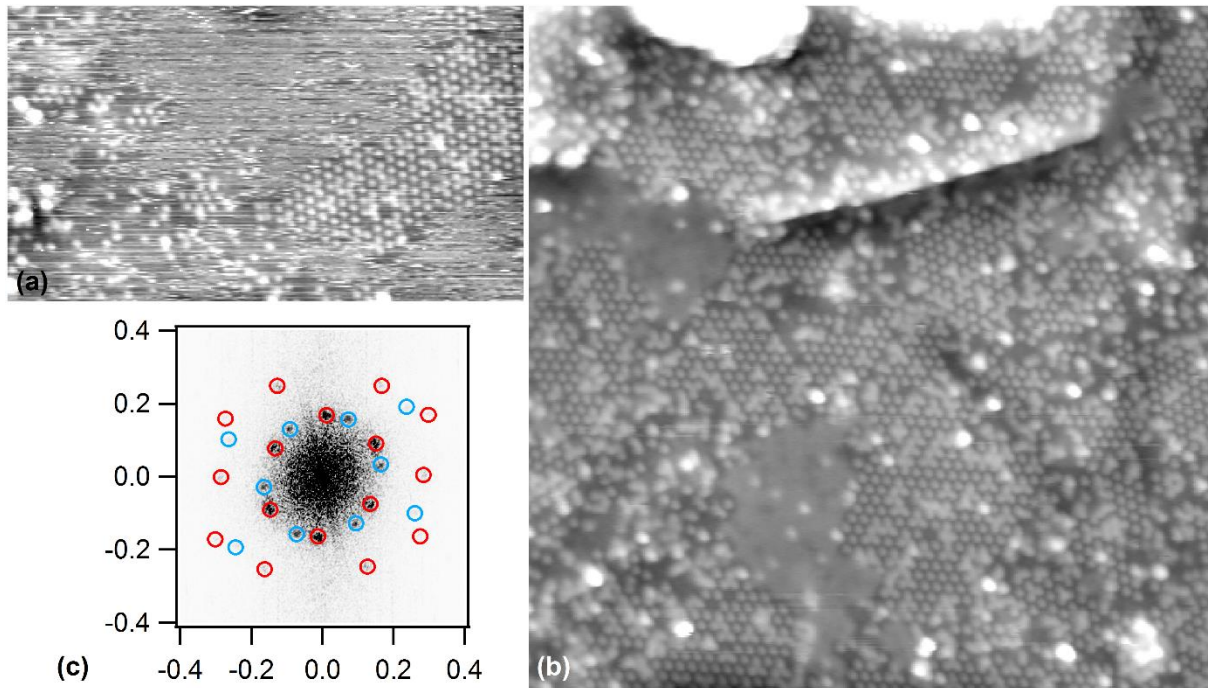


Abbildung 39: Tieftemperatur-STM-Bilder ($I_t = 0.3$ nA, $U_t = +0.3$ V, gefiltert). (a) Nach Dosierung von 2 L O_2 bei -90 °C (160 Å x 280 Å). (b) Nach anschließendem Abkühlen auf -206 °C (400 Å x 400 Å). (c) Fouriertransformierte ($k/2\pi$ [Å $^{-1}$]) von (b) mit Markierung der enthaltenen Gitterpunkte beider Rotationsdomänen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur (rote und blaue Kreise).

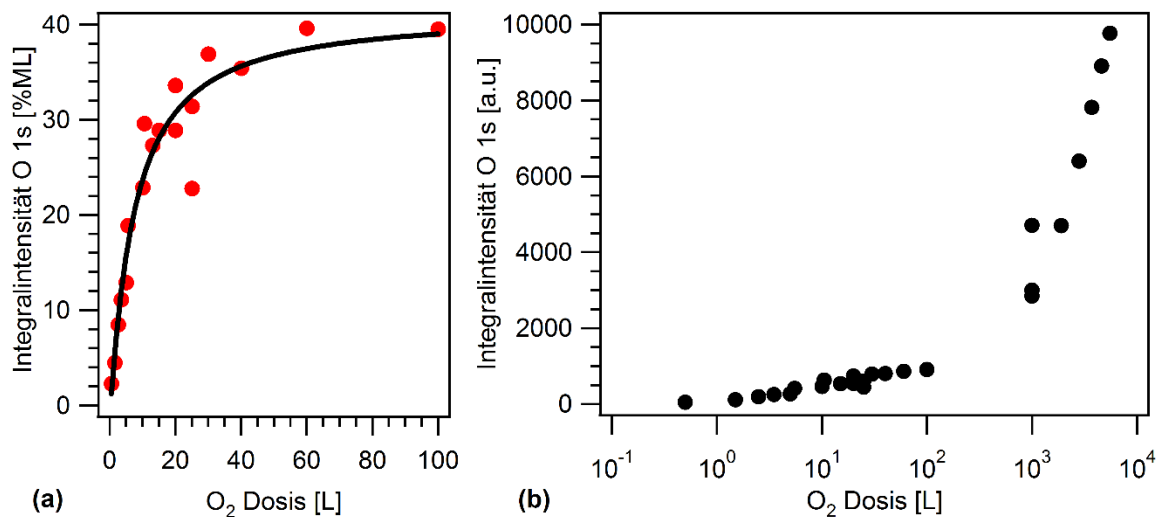


Abbildung 40: Darstellung der O 1s-Signalintensitäten (XPS) in Abhängigkeit der dosierten Menge O_2 bei 220 °C. (a) Angabe in %ML. Bis 5.5 L: $p(O_2) = 2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar, ab 10 L: $p(O_2) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar. (b) Angabe in absoluten Intensitäten. Bis 5.5 L: $p(O_2) = 2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar, 10 L bis 100 L: $p(O_2) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar, ab 1000 L: $p(O_2) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Unter Zuhilfenahme einer Studie von Biesinger *et al.*^[240] lassen sich unterschiedliche Volumenphasen des Systems Cobalt-Sauerstoff XP-spektroskopisch diskriminieren [Abbildung 41 (b)]. Da der metallische Cobaltpeak Beiträge von Plasmonenverlusten enthält

und auch die oxidischen Anteile diverse Satelliten-Peaks enthalten, ergibt sich zwar eine komplizierte Struktur des Co 2p-Signals, welche an dieser Stelle nicht eingehend analysiert werden soll,^[240] trotzdem lassen sich anhand des Co 2p-Signals Aussagen über den chemischen Zustand der Oberfläche treffen.

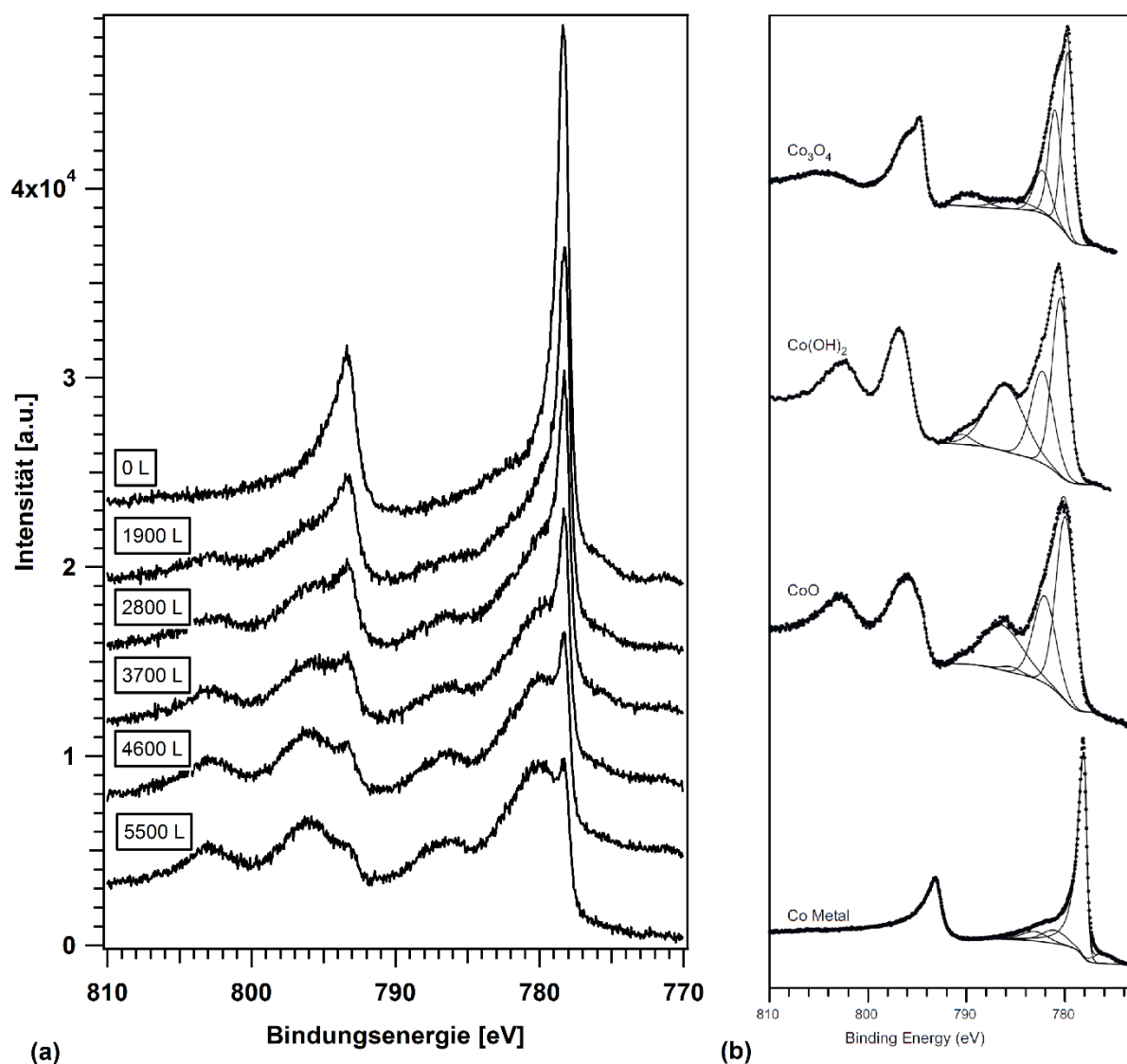


Abbildung 41: Darstellung der Co 2p-Peakform in Abhängigkeit des Cobalt-Oxidationszustandes. (a) In dieser Arbeit aufgenommene Spektren mit zunehmender CoO-Bildung nach sukzessiver O₂-Dosierung [0 – 5000 L, $p(\text{O}_2) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar] bei 220 °C. (b) Übersicht von Literaturspektren verschiedener Volumenphasen aus Biesinger *et al.*^[240]

Nur metallisches Cobalt zeichnet sich durch einen scharfen Co 2p_{3/2}-Peak bei 778.1 – 778.2 eV aus [Abbildung 41 (b), unteres Spektrum] und ist somit leicht von den Oxiden (Spektren von CoO und Co₃O₄) und vom Hydroxid (zweites Spektrum von oben) zu unterscheiden, deren Peaks zu höheren Bindungsenergien verschoben sind.^[78, 98, 102, 103, 236, 237, 240-243] Anhand des Anteils des Peaks bei 778 eV am Gesamtsignal kann auf diese Weise eine grobe Abschätzung des

Anteils an metallischem Cobalt erfolgen. Des Weiteren erlauben intensive Satelliten der Co(II)-Verbindungen bei etwa 786 eV die Abgrenzung zu Co_3O_4 , in dessen Co 2p-Spektrum kein derartiger Satellit existiert. Schwieriger ist die Unterscheidung zwischen CoO und $\text{Co}(\text{OH})_2$, da diese ähnliche Peakformen und ähnliche Bindungsenergien aufweisen. Hier hilft ein Blick auf die O 1s-Bindungsenergie. Der O 1s-Hauptpeak des Oxids liegt bei 529.5 – 529.8 eV, während der Hauptpeak des Hydroxids mit 531.1 – 531.6 eV zu deutlich höheren Bindungsenergien verschoben ist.^[240]

Mit diesen Vorkenntnissen lassen sich die in dieser Arbeit während der O_2 -Dosierung auf Co(0001) bei 220 °C gemachten Beobachtungen interpretieren [Abbildung 41 (a)]. Auf einfache Weise lässt sich eine mit der Sauerstoffdosis zunehmende Oxidation anhand des Rückgangs des metallischen Co $2p_{3/2}$ -Hauptpeaks bei 778 eV feststellen. Nach 5500 L war nur noch ein geringer metallischer Anteil vorhanden. Anhand des wachsenden Satelliten zwischen 785 und 790 eV lässt sich die Bildung einer Co(II)-Spezies feststellen. Die Festlegung auf CoO gelingt schließlich anhand des O 1s-Signals (nicht gezeigt) mit einem Hauptpeak unterhalb von 530 eV.

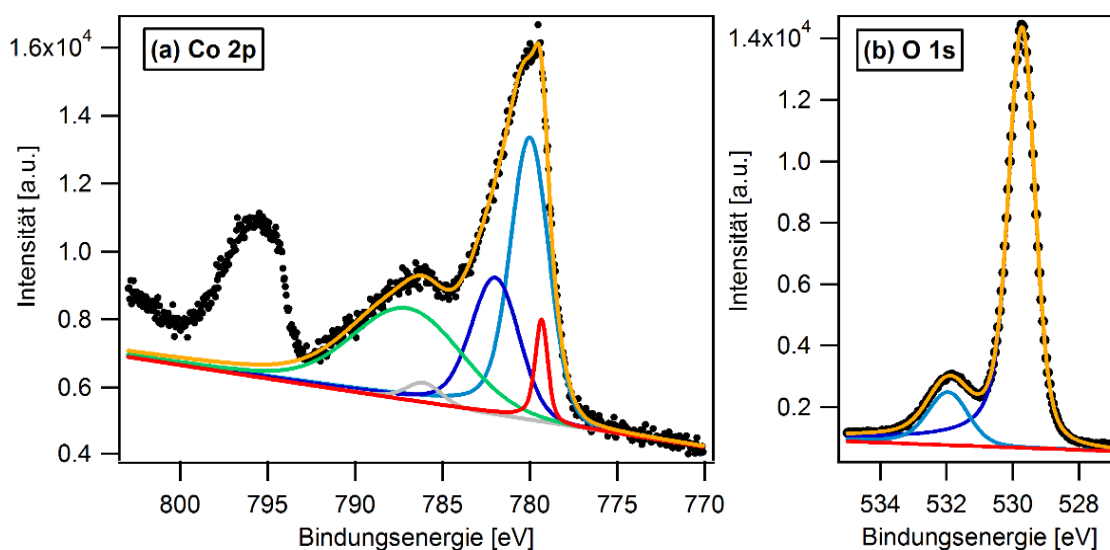


Abbildung 42: XP-Spektren mit Fitfunktionen eines einkristallinen Co(0001)-Films nach dem Heizen auf 270 °C in 1 mbar O_2 . (a) Co 2p-Region. (b) O 1s-Region.

Unter noch harscheren Bedingungen kam es zu einer fortführenden Oxidation der oberflächennahen Schichten unter Bildung von CoO. Ein bei 270 °C mit 1 mbar O_2 ($t = 2$ min) behandelter einkristalliner Co(0001)-Film zeigte nach dem Evakuieren, Abkühlen und Transfer in die Präparationskammer im XPS vornehmlich Cobalt(II)oxid CoO (Abbildung 42). Der Cobaltanteil am Gesamtsignal wurde zu 46 % bestimmt (Hauptpeak Co $2p_{3/2}$ bei 779.9 eV), der oxidische Sauerstoffanteil bei einer Bindungsenergie von 529.7 eV zu 45 %. Zudem wurden 7.8 % hydroxidischer Sauerstoff bei einer Bindungsenergie von 531.9 eV ermittelt. Es

wurden keine signifikanten Mengen Kohlenstoff gemessen, dafür aber ein Anteil von 1.4 % Schwefel (nicht gezeigt). Die $S\ 2p_{3/2}$ -Bindungsenergie wurde zu 169.8 eV bestimmt, somit handelte es sich um eine Sulfat-Spezies.^[244]

Der scharfe Anstieg der $O\ 1s$ -Integralintensität ab etwa 1000 L O_2 in Abbildung 40 (b) zeigt also die beginnende Bildung von Volumen-Cobaltoxid an. Das Oxidationsverhalten entsprach damit dem Verhalten bei Raumtemperatur (Phase I – IV). Cobaltoxid bleibt im Vakuum bis zu hohen Temperaturen thermodynamisch stabil.^[235] In einer publizierten Arbeit wurde auf $Co(0001)$ nach Erhitzen auf 327 °C zunächst das Oberflächenoxid $Co_3O_4(111)$ gemessen.^[87] Beim Erhitzen einer Co-Folie auf 427 °C im Vakuum wandelte sich Co_3O_4 in CoO um.^[237] [Auf rekristallisiertem $Co(0001)$ wandelte sich Co_3O_4 bereits bei 147 °C in CoO um. Ursache war vermutlich eine erhöhte Volumendiffusion aufgrund einer erhöhten Defektdichte.] Bei 327 °C wurden dann metallische Anteile mit UPS (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie) gemessen. Erst bei 927 °C war der Sauerstoff in das Volumen diffundiert, und es verblieb eine metallische Oberfläche.^[88] Auf einem defektreichen $Co(0001)$ -Kristall wurde bei Temperaturen bis 740 °C für O_2 -Dosierungen bis 20 L im AES kein Unterschied zum Verhalten bei Raumtemperatur beobachtet. Zur Bildung von CoO waren bei 140 °C etwas höhere Dosierungen notwendig als bei Raumtemperatur. Erst bei noch höheren Temperaturen bildete sich dann auch nach einigen tausend Langmuir in einem O_2 -Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ Torr kein Oxid aus.^[97]

In der hier vorliegenden Arbeit wurde noch bei 220 °C die Bildung des Oxids beobachtet [Abbildung 41 (a)]. Die offenbar höhere thermische Stabilität kann mit einer abgesenkten Sauerstoff-Volumendiffusion im Falle des hier eingesetzten, defekt-freien $Co(0001)$ -Einkristalls erklärt werden. Für die FTS bedeutet dies, dass sich bei Reaktionstemperatur ein Oberflächenoxid bereits bei sehr geringen Sauerstoffbedeckungen bilden könnte. Wie hoch der Sauerstoffbedeckungsgrad tatsächlich ist, hängt natürlich von der Kinetik der an der Oberfläche stattfindenden Reaktionen ab.

Es wurde dann die Temperatur noch weiter erhöht. Bei 375 °C wurde schrittweise bis zur ersten Sättigung Sauerstoff dosiert (27 L) und der Verlauf der Sauerstoffadsorption mit dem AES verfolgt [Abbildung 43 (a)]. Dabei war anfänglich, bis zu einer Dosis von etwa 5 L, nur ein flacher Anstieg im $O\ KLL$ -Auger-Signal zu beobachten. Ursache ist wahrscheinlich die oxidative Entfernung von Restkohlenstoffverunreinigungen auf der Oberfläche als CO und CO_2 . Anschließend zeigte sich ein zur Adsorption bei 220 °C [Abbildung 40 (a)] analoges Verhalten. Zunächst kam es zu einem steilen Anstieg der Signalintensität (bis etwa 15 L), dann zu einem Abflachen bis zur Sättigungsdosierung (> 20 L). In gleicher Übereinstimmung zeigten sich im XP-Spektrum der $O\ 1s$ -Region nach Sättigungsdosierung bei 360 °C spektroskopisch die gleichen Spezies, welche stets im Bereich bis zur ersten Sättigung bei 220 °C und auch bei Raumtemperatur gemessen wurden [Abbildung 43 (b)]. Die intensivste $O\ 1s$ -Spezies bei 529.6 – 529.7 eV ($\bar{\theta} = 26\ \%ML$) könnte dabei Sauerstoff im Oxidgitter von

Co(II)O ^[78, 96, 98, 102, 103, 236, 240, 242, 243] oder auch atomar adsorbierter Sauerstoff gewesen sein, der ebenso im Bereich 529.1 – 530.2 eV berichtet wird^[96, 105, 118, 134, 229, 237]. Ein zweiter Peak bei 530.6 – 530.7 eV ($\bar{\theta}$ = 9 %ML) passt zu Oxid-Defektstellen^[240] oder adsorbiertem Hydroxid^[105, 236, 237]. Das Verhältnis beider Peakintegrale betrug dabei stets etwa 3 : 1 bis 4 : 1. Zudem war vor allem nach hohen Dosierungen ein wenig intensiver Peak bei etwa 532.5 eV ($\bar{\theta}$ = 3 %ML) zu sehen, welcher adsorbiertem Wasser auf metallischem Cobalt^[103, 105, 237] oder auf Cobaltoxid^[240] zuzuordnen ist.

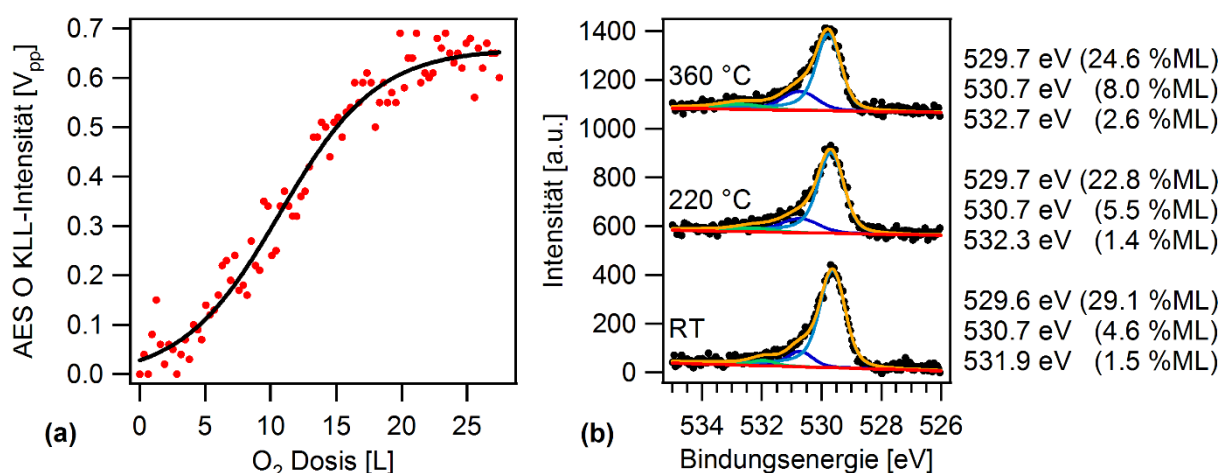


Abbildung 43: (a) Verlauf der AES-Signalintensität des O KLL-Übergangs während der O₂-Dosierung bei 375 °C und $p(\text{O}_2) = 1.3 \cdot 10^{-8}$ mbar. (b) XP-Spektren der O 1s-Region nach O₂-Sättigungsdosierung (20 – 30 L) bei verschiedenen Temperaturen mit überlagerter Fitfunktion (orange) aus drei Einzel-Peaks und Angabe von Peakpositionen und nominellen Bedeckungen.

Nach den Hochtemperatur-O₂-Dosierungen wurde die Oberfläche bei Raumtemperatur im UHV zusätzlich mit dem STM untersucht. Während das LEED-Beugungsbild nach Sättigungsdosierung (27 L) bei 375 °C lediglich die (1x1)-Struktur des Cobaltgitters zeigte, war im STM eine auffällige Strukturierung der Oberfläche zu beobachten. Abbildung 44 zeigt ein unregelmäßiges Netz einer Phase mit lokaler (2x2)-Überstruktur und als Vertiefungen dargestellte Defekte. Die Struktur war verästelt fast über die gesamte Oberfläche, auch über die Stufenkanten [Abbildung 44 (b), oben links] gewachsen, sparte dabei aber größtenteils die Sputterblasen aus. [Für O auf Ru(0001) wurde ein genau umgekehrtes Verhalten berichtet. Es bildet sich die (2x2)O-Struktur zunächst auf den Sputterblasen, nicht auf der freien Fläche.^[226]] Im hier vorliegenden Fall überstiegen die geordneten Bereiche nie die Größe weniger Einheitszellen, was erklärt, dass im LEED keine Überstrukturreflexe beobachtet wurden. In aufeinanderfolgenden Bildern ließ sich ein gewisser Grad an Beweglichkeit beobachten (nicht gezeigt). Zudem „verblasste“ die geordnete Struktur an den Inselrändern, was auf einen dynamischen Effekt hinweisen könnte, das heißt die Aufenthaltsdauer der Atome an den Rändern könnte verringert gewesen sein. Beides spricht für das Vorhandensein

mobiler Sauerstoffatome zwischen den Inseln. Dies passt auch zur Beobachtung zweier unterschiedlicher O-Spezies im XPS.

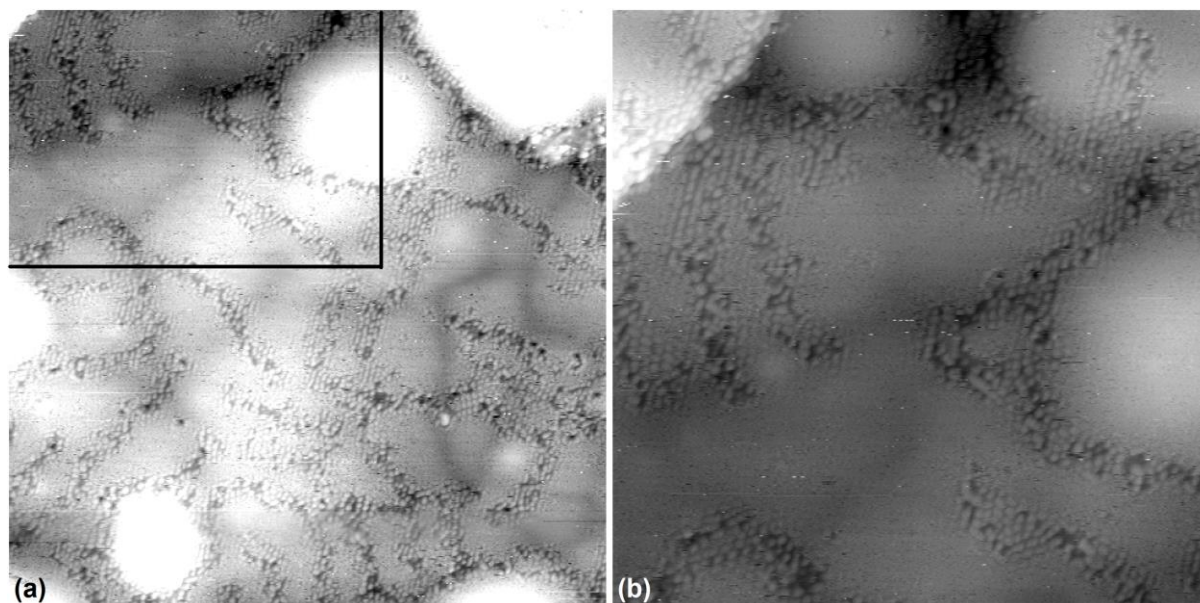


Abbildung 44: Raumtemperatur STM-Bilder ($I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$) nach Dosierung von 27 L O_2 bei 375 °C und $p(\text{O}_2) = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. (a) Übersichtsbild (500 Å x 500 Å). (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a) (schwarzer Kasten) (300 Å x 300 Å).

Die Bildung einer (2x2)-O-Überstruktur auf Co(0001) wurde in der Literatur bisher nur auf einem vielfach über die Temperatur des Phasenübergangs geheizten Einkristall nach O_2 -Dosierung bei Raumtemperatur im Bereich der ersten Sättigung mit LEED berichtet.^[97] Beim Heizen über 150 °C verschwand das Beugungsbild, erschien allerdings beim Abkühlen erneut, wurde die Probe zuvor nicht über 700 °C geheizt. Es ist denkbar, dass die Hochtemperaturpräparierte Oberfläche deutlich weniger Sputterblasen enthielt und sich daher größere Bereiche der (2x2)-O-Struktur ausbildeten. Es wurde trotzdem nur ein relativ diffuses Beugungsbild von geringer Intensität erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach Sättigungsdosierung (25 L O_2) bei 220 °C (einer Temperatur im Bereich der technischen FTS) und Abkühlen auf Raumtemperatur eine zweite STM-Messung durchgeführt. Auch hier zeigte sich eine Struktur mit lokaler 2er-Periodizität. Der schwarze Pfeil in Abbildung 45 (a) zeigt eine Stelle an, an welcher, wenn auch in schlechter Auflösung, möglicherweise erneut die verästelte und defektreiche (2x2)-Phase abgebildet wurde. Gleichzeitig ließen sich jedoch auch Unterschiede zum Erscheinungsbild nach O_2 -Dosierung bei 360 °C (Abbildung 44) erkennen. Gefunden wurden Ketten, auf welchen helle Punkte mit einer 2er-Translationsperiode ($d = 5 \text{ Å}$) abgebildet wurden [weißer Pfeil in Abbildung 45 (a)]. Diese Ketten waren stets streng entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen orientiert und bildeten dabei häufig gleichseitige Dreiecke mit Seitenlängen im Bereich von 30 Å [rot

markiert in Abbildung 45 (b)]. Die im STM beobachteten Unterschiede spiegeln sich nicht in den XP-spektroskopischen Untersuchungen nach O_2 -Dosierung im Bereich der ersten Sättigung wider [Abbildung 43 (b)]. Dies lässt vermuten, dass es sich um sehr ähnliche Spezies handelte, die vielleicht lediglich in Abhängigkeit der Temperatur während der Dosierung in unterschiedlichen Ordnungszuständen vorlag.

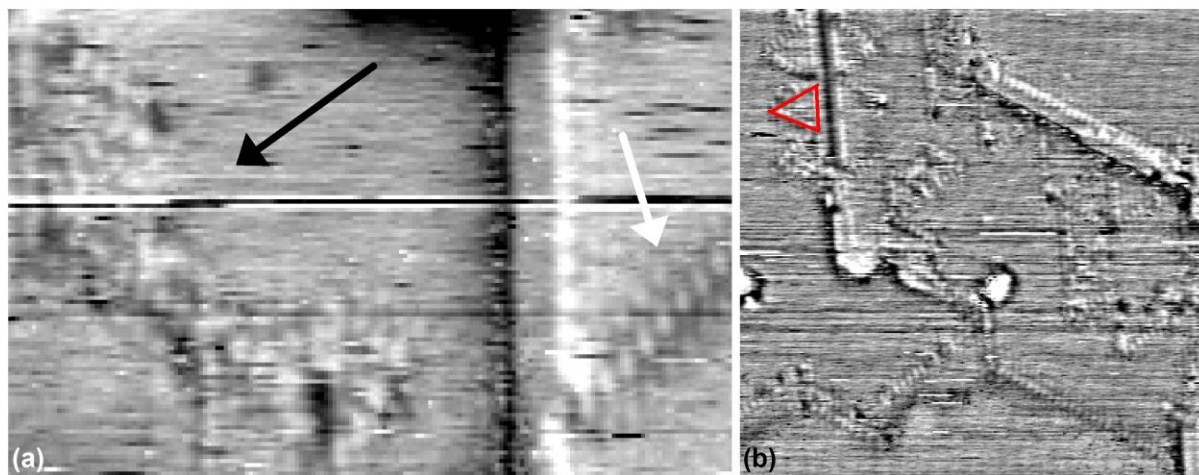


Abbildung 45: Raumtemperatur STM-Bilder ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V, gefiltert) nach Dosierung von 25 L O_2 bei 220 °C und $p(O_2) = 2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar. (a) Stelle mit möglichem verästelt (2x2)-Motiv (schwarzer Pfeil) und mit Kette mit 2er-Periode (weißer Pfeil) ($110 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$). (b) Stelle mit Ketten und Dreiecken (beispielhaft angezeigt durch ein rotes Dreieck) mit 2er-Periode ($300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$).

Überraschend ist, dass nach Hochtemperatur- O_2 -Dosierung im Bereich der ersten Sättigung (Phase I) im Gegensatz zur Raumtemperaturdosierung überhaupt eine Adsorptionsphase mit dem STM abgebildet wurde. Mit dem Modell der erhöhten Volumendiffusion bei erhöhter Temperatur lässt sich dies kaum vereinbaren. Der Sauerstoff sollte dann nicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Eine prinzipielle Möglichkeit ist, dass es sich um eine Oberflächenrekonstruktion handelt, deren Bildung bei niedrigerer Temperatur kinetisch gehemmt ist. Dies klingt jedoch anhand der offensichtlich schnellen Oxidbildung bei niedriger Temperatur unwahrscheinlich. Alternativ wäre es möglich, dass aufgrund der abnehmenden Volumenlöslichkeit beim Abkühlen der Probe nach der Dosierung Sauerstoff aus oberflächennahen Schichten an die Oberfläche segregierte und die dadurch erhöhte Oberflächenkonzentration die Bildung der beobachteten Phase ermöglichte. Erneut sind weiterführende Experimente notwendig, um das komplizierte Verhalten zu erklären. Festzuhalten bleibt an dieser Stelle aber ein wichtiger Punkt: In den späteren *in situ*-STM-Messungen während der Reaktion (Kapitel 4.3) wurden derartige Sauerstoff-Strukturen nie auf der Oberfläche beobachtet.

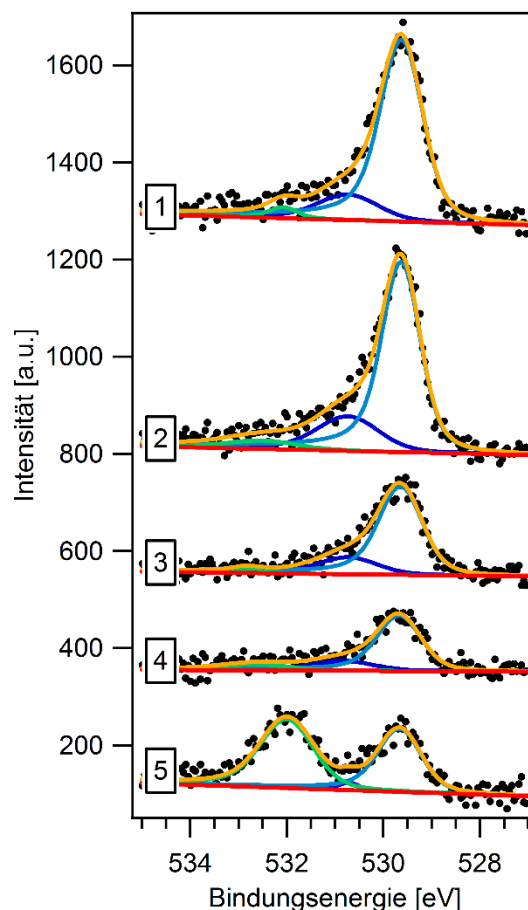


Abbildung 46: XP-Spektren der O 1s-Region von Co(0001) nach sukzessiv (von oben nach unten) durchgeführten Gasdosierungen mit überlagerter Fitfunktion (orange) aus drei Einzel-Peaks (hellblau, dunkelblau, grün) und Angabe der Sauerstoffbedeckung in %ML aus der Summe der Peaks bei den Bindungsenergien 529.7 eV und 530.7 eV (hellblau, dunkelblau). 1: nach 13 L O₂ bei 220 °C ($\theta_{\text{O}} = 28$ %ML). 2: nach anschließenden 13 L CO bei Raumtemperatur ($\theta_{\text{O}} = 28$ %ML). 3: nach anschließenden 100 L H₂ bei 220 °C ($\theta_{\text{O}} = 14$ %ML). 4: nach weiteren 100 – 1000 L H₂ bei 220 °C ($\theta_{\text{O}} = 9$ %ML). 5: nach anschließenden 13 L CO bei Raumtemperatur ($\theta_{\text{O}} = 9$ %ML).

In zusätzlichen Experimenten wurde das Verhalten der Sauerstoff-vorbehandelten Co(0001)-Oberfläche gegenüber den Reaktionsgasen der FTS, CO und H₂, XP-spektroskopisch untersucht. Abbildung 46 zeigt die O 1s-Spektren nach verschiedenen Behandlungen. Es wurden zunächst 13 L O₂ [$p(\text{O}_2) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar] bei 220 °C, einer für die technische FTS relevanten Temperatur, dosiert (Spektrum 1). XPS lieferte eine Sauerstoffbedeckung von 28 %ML. Im Anschluss konnte kein CO bei Raumtemperatur adsorbiert werden, das XP-Spektrum zeigte sich unverändert (Spektrum 2). Eine Titration von Oberflächen-Sauerstoff durch CO unter Bildung von CO₂, wie in der Literatur berichtet,^[74, 87] wurde hier nicht beobachtet. Die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff verhinderte offensichtlich eine zur CO₂-Bildung notwendige Coadsorption von CO. Durch Behandlung mit H₂ bei 220 °C wurde der Oberflächensauerstoff teilweise aber nicht vollständig entfernt (bis $\theta_{\text{O}} = 9$ %ML, Spektren 3 und 4). Erneute CO-Dosierung bei Raumtemperatur lieferte einen zusätzlichen O 1s-Peak bei 532.0 eV, welcher adsorbiertem CO zuzuordnen ist ($\theta_{\text{CO}} = 11$ %ML,

Spektrum 5).^[77, 78, 80, 83, 134] Das C 1s-Spektrum (nicht gezeigt) enthielt den zugehörigen Peak bei 286.0 eV ($\theta_C = 12\% \text{ ML}$).^[78, 80, 83, 85, 114, 118, 134] Nach partieller Entfernung des Oberflächensauerstoffs war demnach ein Teil freier metallischer Oberfläche für die Adsorption von CO zugänglich, der verbliebene Sauerstoff wurde dennoch nicht durch CO unter Bildung von CO_2 entfernt.

Abschließend soll der Einfluss von Luftkontakt auf die Co(0001)-Oberfläche diskutiert werden. Dies ist für die vorliegende Arbeit vor allem im Zusammenhang mit dem für die Messungen an der XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4) notwendigen Transport an Luft von Bedeutung und betrifft die am Testreaktor (Kapitel 2.3) eingesetzten Proben (siehe Kapitel 4.2.5.1).

Luftexposition führte zur raschen, aber unvollständigen Oxidation der sauberen Co(0001)-Oberfläche (Abbildung 47 und Tabelle 6). Im XPS wurde ein hauptsächlich oxidischer Co 2p_{3/2} Peak (17 %) mit nur geringem metallischem Anteil (3 %) gemessen. Es wurde dabei in erster Näherung angenommen, dass lediglich die Spezies bei 778.4 eV [rote Kurve in Abbildung 47 (a)] metallisches Cobalt repräsentiert. Das O 1s-Signal zeigte einen Hauptpeak bei 531.8 eV (28 %) und einen zweiten Peak bei 529.7 eV (5 %). Letzterer ist spektroskopisch dem Cobaltoxid zuzuordnen, der Peak bei 531.8 eV hingegen dem Cobalhydroxid Co(OH)_2 .^[236] Weiter wurden große Mengen Kohlenstoff im C 1s-Signal bei 285.1 eV (42 %) und wenig Kohlenstoff bei 286 eV (4 %) und 288.9 eV (4 %) gemessen (nicht gezeigt). Die Ergebnisse decken sich qualitativ mit XP-spektroskopischen Daten polykristalliner Cobalt-Folien nach Luftexposition.^[236]

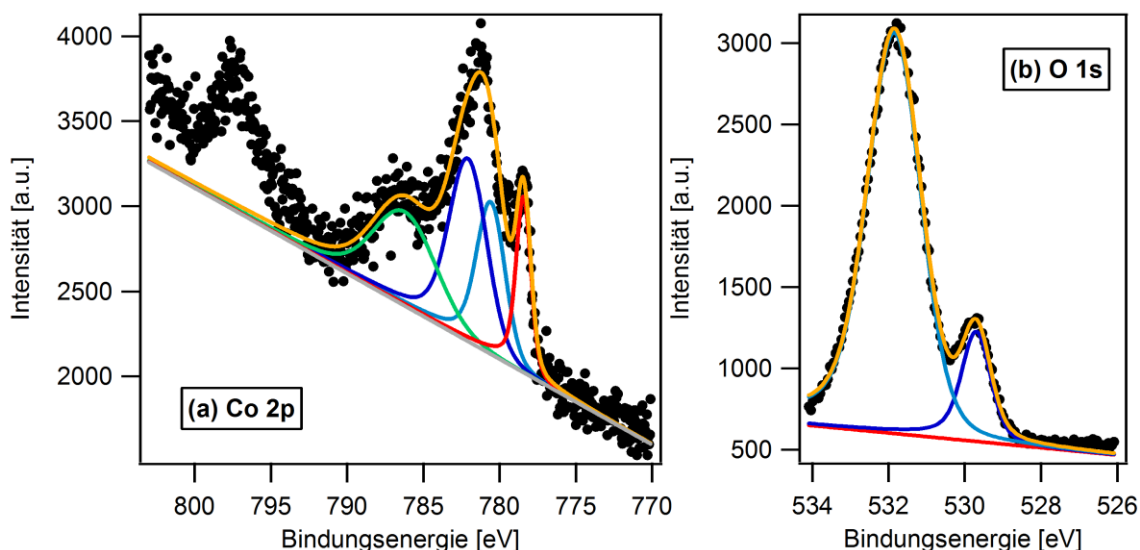


Abbildung 47: XP-Spektren mit Fitfunktionen von Co(0001) nach Luftkontakt bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen im UHV auf etwa 50 °C. (a) Co 2p-Region. Die rote Kurve repräsentiert den metallischen Anteil. (b) O 1s-Region.

Tabelle 6: Ergebnisse der XP-spektroskopischen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Co(0001)-Oberfläche nach Luftkontakt. Quantifizierung unter Annahme einer gleichmäßigen Tiefenverteilung aller Elemente.

Orbital	Bindungsenergie [eV]	Chemische Spezies	Relativer Anteil [%]
C 1s	285.1	Graphitischer Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe	42
C 1s	286.0	Graphitischer Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe	4
C 1s	288.9	Carbonyl-, Carboxyl-Spezies	4
O 1s	529.7	Oxid	5
O 1s	531.8	Hydroxid	28
Co 2p _{3/2}	780.5 (Hauptpeak)	Co(OH) ₂	17
Co 2p _{3/2}	778.4 (Hauptpeak)	Co metallisch	3

Die STM-Aufnahme der Co(0001)-Oberfläche an Luft bei Atmosphärendruck zeigt eine im Vergleich zur sauberen Oberfläche im UHV unveränderte Topographie (Abbildung 48). Die eher kleinen Terrassen wurden von abgerundeten, monoatomaren Stufen begrenzt. Die typischen Sputterblasen wurden in Form heller runder Flecken abgebildet. Es wurde keine geordnete Überstruktur gemessen.

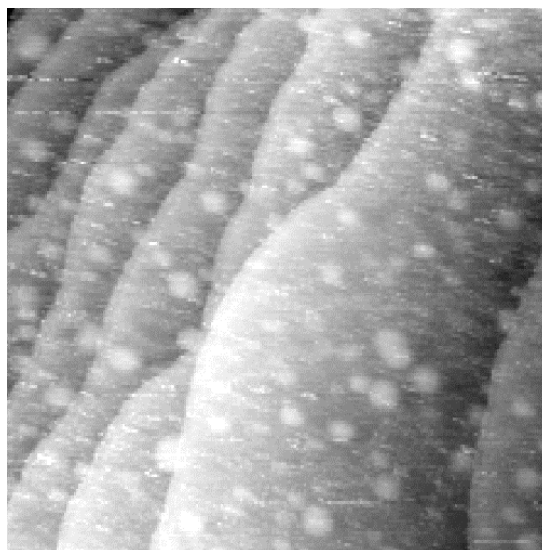


Abbildung 48: STM-Bild der Co(0001)-Oberfläche an Luft bei Raumtemperatur (3000 Å x 3000 Å, $I_t = 1$ nA, $U_t = +0.3$ V).

Die Bildung eines Volumenoxids oder einer geordneten Oxidschicht bei Raumtemperatur unter Luftkontakt [$p(\text{O}_2) = 200$ mbar] wurde somit nicht beobachtet. Der verbleibende metallische Anteil im Co 2p-Signal sowie die unveränderte Topographie der Oberfläche an Luft im STM sprechen für eine lediglich partielle Oxidation der Oberfläche, vornehmlich unter Bildung von Co(OH)₂ und zusätzlicher Anlagerung kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen. Vermutlich verhindert eine Hydroxidschicht die vollständige Oxidation der Oberfläche.^[237] Erneut überrascht das System Cobalt-Sauerstoff. Während unter UHV-Bedingungen die Oxidation leicht gelang, wird nach Luftkontakt mit dem XPS immer noch eine partiell

metallische Oberfläche gemessen. Gleichzeitig deuten die doch starken Einflüsse des Luftkontakts auf die XPS-Signale bereits an, dass die Möglichkeiten der *ex situ*-XPS-Analytik von am Testreaktor eingesetzten Proben begrenzt sein werden (siehe Kapitel 4.2.5.1).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein umfassendes Verständnis des Oxidationsverhaltens der Cobaltoberfläche die Durchführung weiterführender Studien erfordert. Zu nennen ist die ungewöhnliche Beobachtung einer raschen Oxidation bei tiefen Temperaturen, welche in Konkurrenz mit der Volumendiffusion von Sauerstoff zu stehen scheint. Gleichzeitig wurde nach Dosierung bei hoher Temperatur (hier sollte die Volumendiffusion weiter erhöht sein) eine zumindest lokal geordnete Oberflächenphase mit dem STM beobachtet. Zuletzt steht die leichte Oxidierbarkeit unter UHV-Bedingungen im scheinbaren Gegensatz zur unvollständigen Oxidation bei Luftkontakt.

Gleichwohl konnten anhand der durchgeführten Experimente einige Schlüsse gezogen werden, die für die Interpretation der im folgenden Teil der Arbeit präsentierten Experimente Relevanz besitzen. Zuerst wurden, anders als bei den Experimenten nach Hochtemperatur-O₂-Dosierung (Abbildung 44 und Abbildung 45), in den *in situ*-STM-Messungen während der Reaktion (Kapitel 4.3) keine Sauerstoff-Strukturen auf der Oberfläche beobachtet, was für eine Sauerstoff-freie Oberfläche im aktiven Zustand spricht. Gestützt wird diese Vermutung durch die Beobachtung, dass bei Reaktionstemperatur bereits unter UHV-Bedingungen Oberflächensauerstoff zumindest teilweise durch H₂ entfernt wird (siehe Abbildung 46). Der Einfluss von Luftkontakt auf den XP-spektroskopisch gemessenen chemischen Zustand der Oberfläche weist schließlich die Grenzen bei der Interpretation des chemischen Oberflächenzustands von an der XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4) gemessenen Proben auf (siehe Kapitel 4.2.5.1).

4.1.4 H₂ auf Co(0001)

Die Wechselwirkung von H₂ mit Co(0001) unter UHV-Bedingungen findet sich, vornehmlich anhand von LEED- und TDS-Experimenten, in der Literatur umfänglich beschrieben. H₂ adsorbiert dissoziativ und bildet bei Temperaturen unterhalb von etwa -30 °C eine geordnete (2x2)-Überstruktur ($\theta_{\text{H}} = 0.5 \text{ ML}$) aus. Bei erhöhten Temperaturen desorbiert H₂ rekombinativ in Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Heizrate bei Temperaturen des Desorptionsmaximums von etwa 80 – 130 °C.^[58, 89, 92, 93, 119] Verunreinigungen von Kohlenstoff und Schwefel blocken die Adsorption von Wasserstoff.^[58, 119] Coadsorption von CO führt zur zumindest teilweisen Verdrängung von adsorbiertem H.^[58, 89, 95] IR-Spektroskopie bestätigte das kompetitive Verhalten auch bei hohen Drücken (bis 300 mbar, H₂ : CO = 2 : 1).^[134] Eine Hochdruck-STM-Studie an Co(0001) in 1 bar H₂ und bei Temperaturen bis 150 °C zeigte bereits bei Raumtemperatur eine mobile Cobaltoberfläche.^[163]

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von Wasserstoff auf Co(0001) bei 10 mbar und zwei verschiedenen Temperaturen, Raumtemperatur und 220 °C, *in situ* mit dem STM und *ex situ* XP-spektroskopisch an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) untersucht. Dabei wurde H₂ zweier unterschiedlicher Güteklassen verwendet: H₂ der Reinheit 99.999 % aus der Druckgasdose (*Linde*) und H₂ der Reinheit 99.9999 % aus der Stahlflasche (*alphagaz2; Air Liquide*). Bei den Experimenten stellte sich heraus, dass neben den von den Herstellern angegebenen Hauptverunreinigungen (Tabelle 7) schwefelhaltige Verunreinigungen zu diskutieren sind, da diese bereits in sehr geringen Konzentrationen als effektives Katalysatorgift wirken können.^[36] Deren Anteil wird in beiden Fällen vom Hersteller nicht ausgewiesen und sollte somit unterhalb der Anteile angegebener Verunreinigungen liegen, also unterhalb 0.5 ppm im Falle des H₂ aus der Druckgasdose und unterhalb von 0.1 ppm im Falle des H₂ aus der Stahlflasche. Doch können auch derart geringe Verunreinigungen im Falle hoher Dosierungen einen deutlichen Einfluss ausüben. Bei einem H₂-Druck von 10 mbar kann bei einer Verunreinigung von nur 1 ppb H₂S bereits nach 12 min bis zu einer Monolage Schwefel adsorbiert werden (vergleiche Gleichung 21 in Kapitel 4.1.5).

Tabelle 7: Hauptverunreinigungen im H₂-Gas in ppm laut Herstellerangaben (k.A. = keine Angabe). H₂(a): H₂ aus der Druckgasdose; H₂(b): Tieftemperatur-gereinigter H₂ aus der Stahlflasche.

	H ₂ O	O ₂	N ₂	C _n H _m	CO	CO ₂
H ₂ (a) 99.999 Vol. %	≤5	≤2	≤3	≤0.5	k.A.	k.A.
H ₂ (b) 99.9999 Vol. %	≤0.5	≤0.1	k.A.	≤0.1	≤0.1	≤0.1

Tatsächlich wurde in den Experimenten festgestellt, dass der H₂ aus der Druckgasdose geringe Restverunreinigungen schwefelhaltiger Verbindungen enthielt. In persönlicher Korrespondenz wurde von Firmenseite angegeben, dass *Linde* H₂ der Reinheit 99.999 % zwar aus verflüssigtem H₂ gewinne, aber kein zusätzlicher Tieftemperatur-Reinigungsschritt durchgeführt werde. Möglich wären daher Verunreinigungen durch H₂S im ppb-Bereich. Laut

Vertretern der Firma *Air Liquide* werde dort H_2 der Reinheit 99.9999 % ebenfalls über einen Tieftemperaturprozess gereinigt. Es seien daher verfahrensbedingt keine Schwefelanteile zu erwarten, weswegen dies routinemäßig auch nicht überwacht werde. Der Anteil an Schwefelkomponenten würde unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 20 ppb liegen.

Um mögliche Schwefelverunreinigungen in den verwendeten Wasserstoffgasen nachzuweisen, wurden Massenspektren mit dem QMS gemessen. Um geringe Konzentrationen besser sichtbar zu machen, sind diese in Abbildung 49 in logarithmischer Form aufgetragen. Für die Messungen wurden wenige mbar des jeweiligen Gases in die STM-Kammer eingeleitet und dann über den QMS-bypass bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Präparationskammer gemessen. Im Vollspektrum ließen sich keine Einflüsse etwaiger Schwefelverunreinigungen ausmachen. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich, in welchem die Signale von H_2S , der vermutlich häufigsten schwefelhaltigen Verunreinigung, zu erwarten wären. Es würden Signale bei $m/z = 33$ (HS^+ -Fragment) und bei $m/z = 34$ (H_2S^+ -Fragment) erwartet. (Auf dem Kanal $m/z = 32$ wäre das S^+ -Fragment vom O_2^+ -Fragment des Restgases überlagert.) Es ist zudem das Untergrundsignal des Restgases der UHV-Kammer miteingezeichnet (blau gestrichelt). Die gemessenen Schwefelsignale mit H_2 lagen in beiden Fällen im Bereich des Untergrundsignals, das bei den erwarteten Massen im Wesentlichen durch Rauschen bestimmt ist. Der Anteil schwefelhaltiger Verunreinigungen befand sich somit unterhalb der Nachweisgrenze der zur Verfügung stehenden Massenspektrometer. Unter Vernachlässigung des Untergrunds und unter Berücksichtigung der Zerfallsmuster und der relativen Sensitivitäten, kann anhand der relativen Signalintensität bei $m/z = 34$ lediglich eine Überschreitung von etwa 1 ppm H_2S ausgeschlossen werden.^[233, 245, 246] Ein Nachweis im ppb-Bereich war mit dieser Methode daher nicht zugänglich. Nachgewiesen werden konnte die Präsenz von Schwefel nur indirekt, nämlich XP-spektroskopisch, nach Adsorption von Schwefel auf der Cobaltoberfläche in H_2 -Atmosphäre bei Verwendung des H_2 aus der Druckgasdose (siehe unten).

Im STM bei 10 mbar H_2 (Druckgasdose) und Raumtemperatur (Abbildung 50) zeigte die Oberfläche große Ähnlichkeiten zur Oberfläche an Luft (Abbildung 48). Die Terrassen waren rau und bedeckt mit einer ungeordneten Adsorbatschicht. Man erkennt jedoch Terrassen und Stufen in ähnlicher Ausprägung wie auf der sauberen Oberfläche. Die Topographie entsprach der der sauberen Oberfläche. In der Literatur wird eine erhöhte Mobilität der $\text{Co}(0001)$ -Oberfläche in 1 bar H_2 bei 37 °C berichtet.^[163] Fransen an den Stufenkanten, welche in den STM-Messungen der Literatur die Mobilität anzeigten, wurden im Experiment der vorliegenden Arbeit jedoch nicht beobachtet.

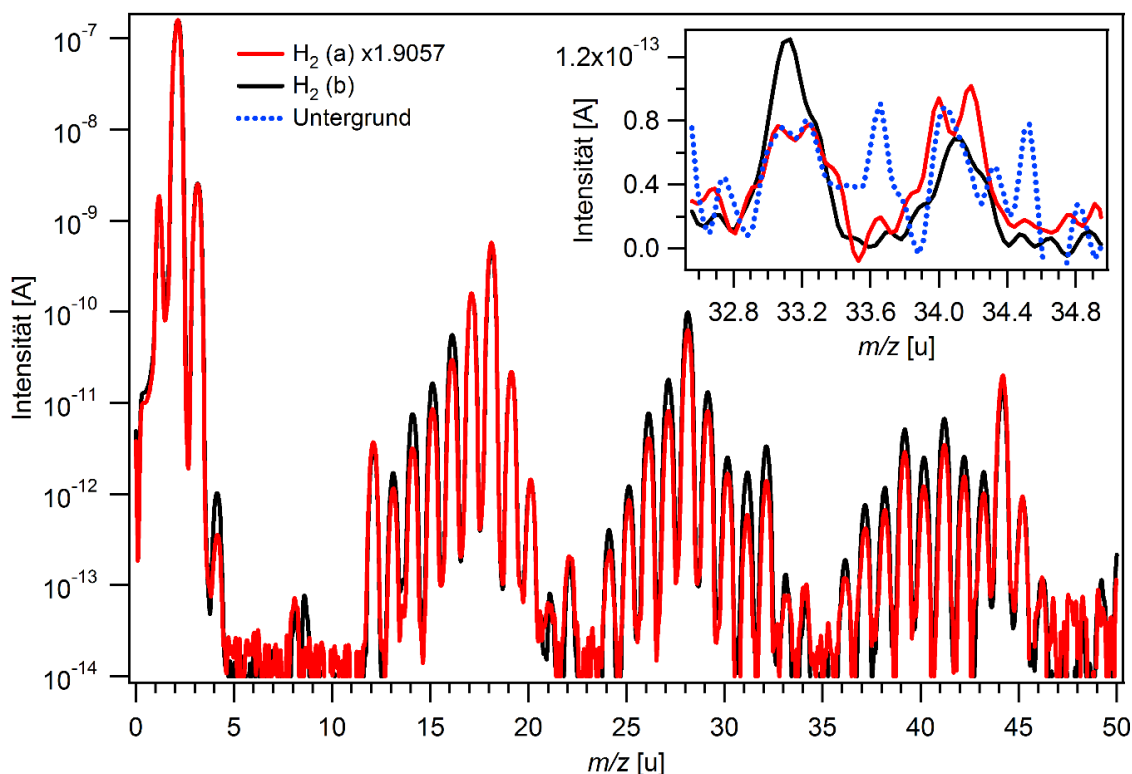


Abbildung 49: Offset-korrigierte QMS-Vollspektren der eingesetzten H_2 -Gase bei $p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar in logarithmischer Auftragung. H_2 (a): H_2 aus der Druckgasdose (rot); H_2 (b): Tieftemperaturgereinigter H_2 aus der Stahlflasche (schwarz). Zur Referenzierung auf eine gemeinsame Maximalintensität bei $m/z = 2$ wurden die Intensitäten von H_2 (a) mit dem Faktor 1.9057 multipliziert. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich der Haupt-Peaks von H_2S ($m/z = 34$ für H_2S^+ und $m/z = 33$ für HS^+) in linearer Auftragung und zusätzlich, ebenfalls Offset-korrigiert, das gemessene Untergrundsignal in der Präparationskammer bei $p = 5 \cdot 10^{-10}$ mbar (blau gestrichelt).

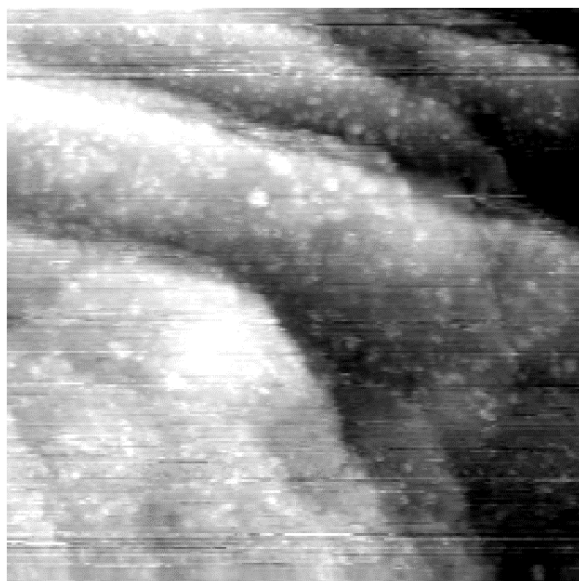


Abbildung 50: STM-Bild von Co(0001) in 10 mbar H_2 (Druckgasdose) bei Raumtemperatur ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$).

Die Ähnlichkeit mit dem Experiment an Luft könnte darauf hindeuten, dass unter diesen Bedingungen die Co(0001)-Oberfläche durch O₂- und H₂O-Verunreinigungen, welche in geringen Mengen im H₂ vorhanden sind, oxidiert wurde. Nach dem Evakuieren und anschließendem Transfer in die Präparationskammer durchgeführte XPS-Messungen (Tabelle 8) stützen dieses Bild. Nach einer Behandlung für 80 min mit 10 mbar H₂ zeigte die O 1s-Region ähnlich zur Probenoberfläche nach Luftkontakt (Tabelle 6) die Anwesenheit großer Mengen Sauerstoff in Form von CoO (15 – 28 %, 529.6 – 529.8 eV) und Co(OH)₂ (8 – 10 %, 531.5 – 531.6 eV) an, unabhängig davon, ob H₂ aus der Druckgasdose oder aus der Stahlflasche verwendet wurde.^[236, 240] (Die Form des Co 2p-Peaks wies ebenfalls in beiden Fällen auf oxidische Anteile hin.) Zudem wurden geringe Mengen Kohlenstoff (< 1 %) gemessen. Der Hauptunterschied der verschiedenen Sorten H₂ wird in der Betrachtung der S 2p-Region deutlich. Ausschließlich nach Behandlung mit nicht-Tieftemperatur-gereinigtem H₂ aus der Druckgasdose wurde Schwefel nachgewiesen (1.6 % des Gesamtsignals). Die Menge entsprach, bezogen auf das Co 2p-Signal, 24 %ML adsorbierten Schwefels. Die Bindungsenergie des S 2p_{3/2}-Peaks wurde zu 162.0 eV bestimmt, es handelte sich somit um eine sulfidische Spezies.^[247]

Tabelle 8: Ergebnisse der XP-spektroskopischen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Co(0001)-Oberfläche nach 10 mbar H₂ bei Raumtemperatur für 80 min. H₂(a): H₂ aus der Druckgasdose; H₂(b): Tieftemperatur-gereinigter H₂ aus der Stahlflasche. Quantifizierung unter Annahme einer gleichmäßigen Tiefenverteilung aller Elemente.

Orbital	Bindungsenergie [eV]		Chemische Spezies	Relativer Anteil [%]	
	H ₂ (a)	H ₂ (b)		H ₂ (a)	H ₂ (b)
S 2p _{3/2}	162.0	-	Sulfid ^[247]	1.6	0
C 1s	283.4	-	Carbidischer C, C _x H _y ^[110, 241]	0.7	0
C 1s	-	284.7	Graphitischer C, C _x H _y ^[118, 121]	0	0.5
C 1s	288.7	-	Carbonyl-, Carboxyl-, Carbonat-Spezies ^[244]	1.7	0
O 1s	529.6	529.8	Oxid ^[240]	15.3	28.1
O 1s	531.6	531.5	Hydroxid ^[236]	10.1	7.6
Co 2p _{3/2}	778.1	778.3	Co (Hauptpeak) ^[240]	70.6	63.8

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen *in situ*-STM-Aufnahmen in 10 mbar H₂ (Druckgasdose) bei 220 °C. Es wurden dazu zunächst 10 mbar H₂ eingelassen und die Probe im Anschluss von Raumtemperatur auf 220 °C erhitzt. Im Übersichtsbild (Abbildung 51) lassen sich große Gemeinsamkeiten mit der sauberen Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur (Abbildung 26) erkennen. Die Größe der atomaren Terrassen war ähnlich ebenso wie die Verteilung der Defekte, also von Stufen, Schraubenversetzungen und Sputterblasen. Im Unterschied zur Oberfläche im UHV zeigten jedoch die größtenteils Fransen-artig dargestellten Stufenkanten eine erhöhte Mobilität der Oberfläche an.

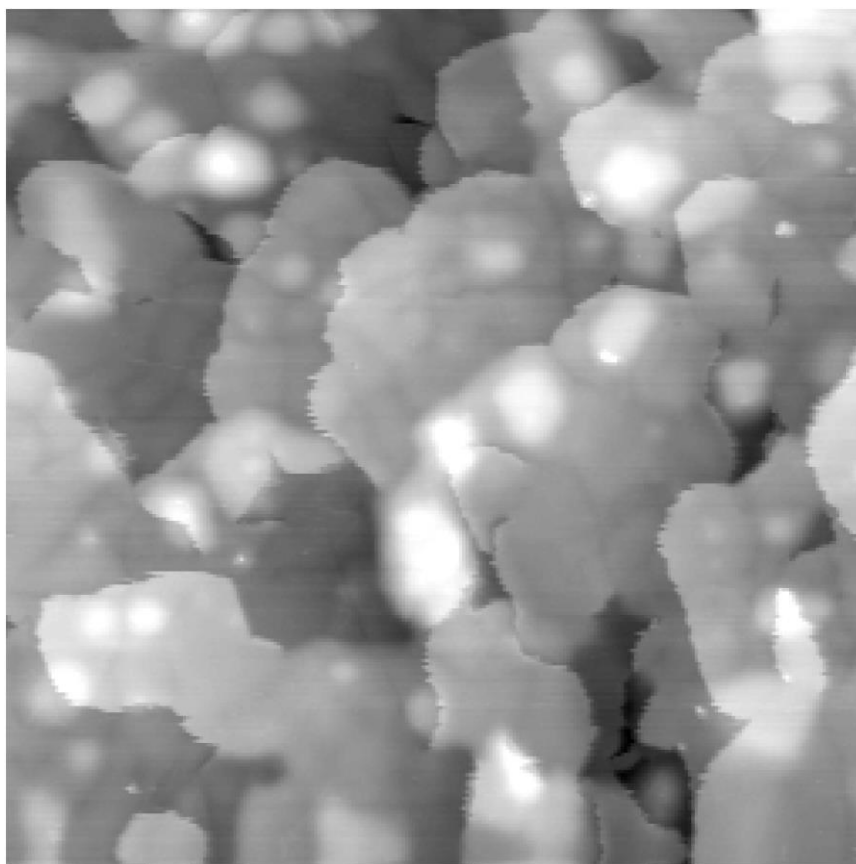


Abbildung 51: STM-Aufnahme der Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 10 mbar H_2 aus der Druckgasdose (2000 Å x 2000 Å, $I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V).

Die Umlagerung von Oberflächenatomen ist in zwei nacheinander aufgenommenen STM-Bildern an gleicher Position in Abbildung 52 (a) und (b) veranschaulicht. In den mit roten Kästen markierten Bereichen fand innerhalb von 12 min ein deutlicher Materialabtransport aus der oberen Cobaltschicht in einen Bereich außerhalb des Bildes statt. Die Erhöhung der Selbstdiffusion von Metalloberflächen durch adsorbierten Schwefel ist ein bekanntes Phänomen.^[60-63] Dabei sind unterschiedliche Ursachen möglich. Auf Cu(111) wurde bei einer Temperatur von 215 °C bei sehr niedrigen Schwefelbedeckungen (1 %ML) eine starke Erhöhung der Oberflächenmobilität beobachtet.^[62] Erklärt wurde dies mit einem Modell, welches auf der Bildung mobiler Cu_3S_3 -Cluster basiert. Auf Au(111) wurde die erhöhte Selbstdiffusion bei niedrigen Schwefelbedeckungen (10 %ML) mit einer Herabsenkung von Au-Au-Bindungen durch Schwefel und bei hohen Bedeckungen (30 %ML) mit der Bildung einer Goldsulfid-Phase erklärt.^[63] Im STM-Experiment der vorliegenden Arbeit entwickelte sich die Topographie in Richtung von zunehmend freistehenden Terrassen, die in den Bildern klein und abgerundet erscheinen. Im Unterschied dazu fanden sich auf der Oberfläche im UHV kaum Terrassen, die vollständig von abfallenden Stufen begrenzt waren. Zusätzlich zu den abgerundeten, mobilen Stufen existierte auch eine Reihe scharfer, orientierter Stufenkanten. An diesen wurden teilweise geordnete Strukturen abgebildet. Abbildung 52 (c) und (d) zeigt eine solche Stelle an einer Schraubenversetzung, gemessen im Abstand von 4.5 min. Zu

erkennen ist ein Streifen mit lokaler (2x2)-Symmetrie auf der Terrasse zusammen mit beweglichen Dreiecken. Der Streifen und die Kanten der Dreiecke waren entlang der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Richtungen orientiert. Auf den Kanten der Dreiecke ist ebenso eine 2er-Periode erkennbar. Ganz ähnliche Streifen und Dreiecke wurden bereits nach O₂-Dosierung bei ebenfalls 220 °C unter UHV-Bedingungen beschrieben (Abbildung 45). Möglicherweise handelte es sich hierbei um eine Sauerstoffphase, welche durch Wasserstoff unter diesen Bedingungen nicht vollständig reduziert und als Wasser entfernt wurde. Eine potentielle Sauerstoffquelle bietet in Hochdruckexperimenten die Restfeuchte des Wasserstoffs.

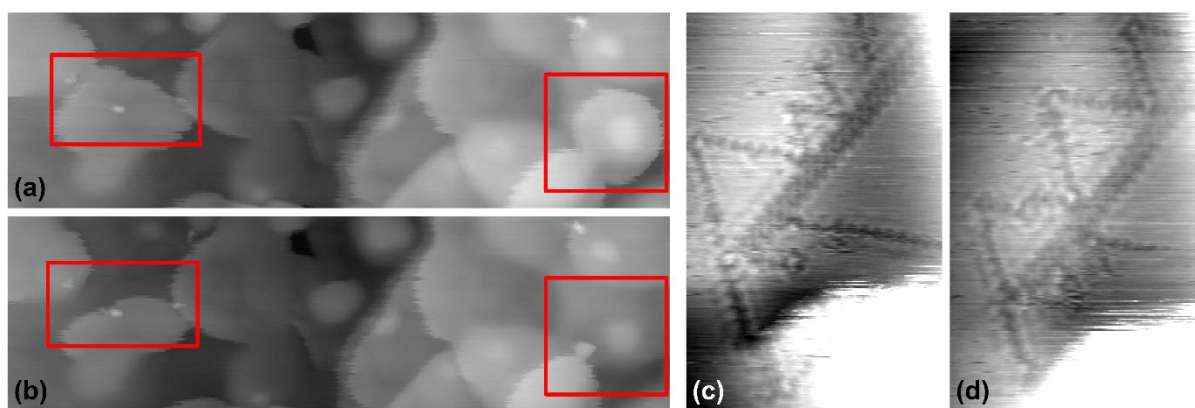


Abbildung 52: STM-Aufnahmen der Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 10 mbar H₂ aus der Druckgasdose ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V). (a) und (b) Bildfolge (von oben nach unten, $\Delta t = 12$ min) mit Markierung der Bereiche mit Materialumschichtung durch rote Kästchen (500 Å x 1700 Å). (c) und (d) Bildfolge (von links nach rechts, $\Delta t = 4.5$ min) mit beweglichen Motiven mit 2er-Periodizität (140 Å x 90 Å).

In 10 mbar Tieftemperatur-gereinigtem H₂ und 220 °C offenbarte sich ein deutlich anderes Bild (Abbildung 53). Die Oberfläche zeigte sich in Bezug auf Form und Häufigkeit der Stufenkanten wie die saubere Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur (Abbildung 26). Die meist wenige hundert Ångström großen Terrassen waren in der Regel von monoatomaren, nicht ausgerichteten Stufenkanten getrennt. Es konnte auf den Längenskalen der Abbildungen keinerlei Oberflächenmobilität festgestellt werden. Vereinzelt zeigten sich hexagonale, monoatomare Löcher [Abbildung 53 (b) und (c)], welche jedoch auf einen vorangegangenen Transport von Co-Atomen hindeuten. Die Löcher waren möglicherweise Reste einer Materialumschichtung bei der Reduktion der Cobaltoberfläche während des Heizens von Raumtemperatur auf 220 °C in 10 mbar H₂. (Wie zuvor beschrieben, oxidierte die Oberfläche in 10 mbar H₂ bei Raumtemperatur.) An den stets immobilisierten Stufenkanten wurde häufig eine hell dargestellte, ungeordnete Dekoration beobachtet [Abbildung 53 (d)].

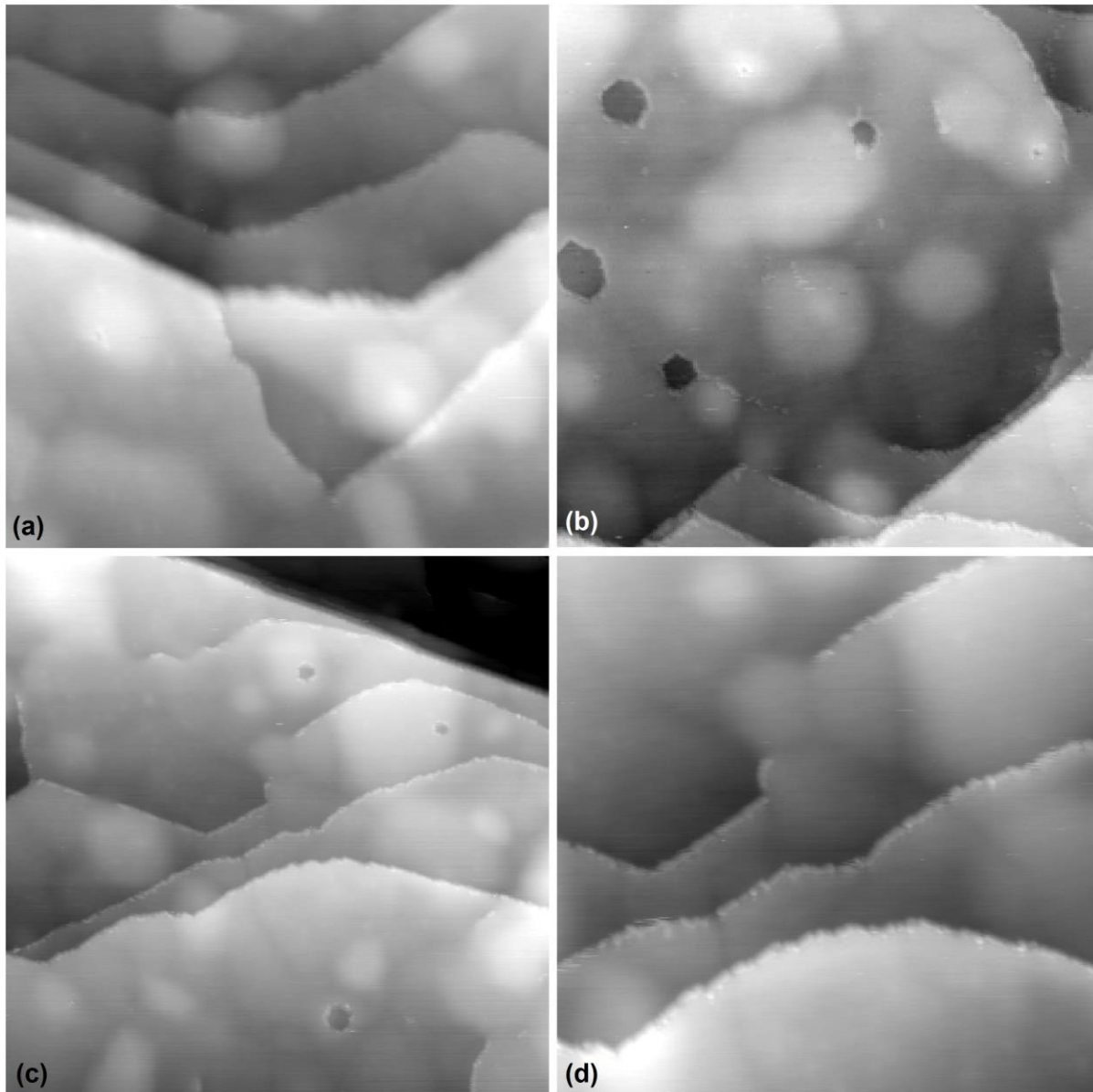


Abbildung 53: STM-Aufnahmen der Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 10 mbar H₂ aus der Stahlflasche ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V). (a) 850 Å x 850 Å. (b) 900 Å x 900 Å. (c) 1000 Å x 1000 Å. (d) Vergrößerter Ausschnitt aus (c) (500 Å x 500 Å).

Nach den H₂-Experimenten wurde die STM-Kammer bei 220 °C Probentemperatur evakuiert. Erst im Anschluss wurde die Laserheizung ausgeschaltet und die Probe in die Präparationskammer transferiert. Die Temperatur sank dabei nicht unterhalb etwa 100 °C. Im Manipulator wurde die Probe schnell erneut auf 220 °C erhitzt, um nachträgliche Adsorption aus dem Restgas bei niedriger Temperatur zu verhindern. Es wurden dann XPS-Messungen bei dieser Temperatur durchgeführt. Abbildung 54 zeigt die erhaltenen XP-Spektren für beide Sorten H₂.

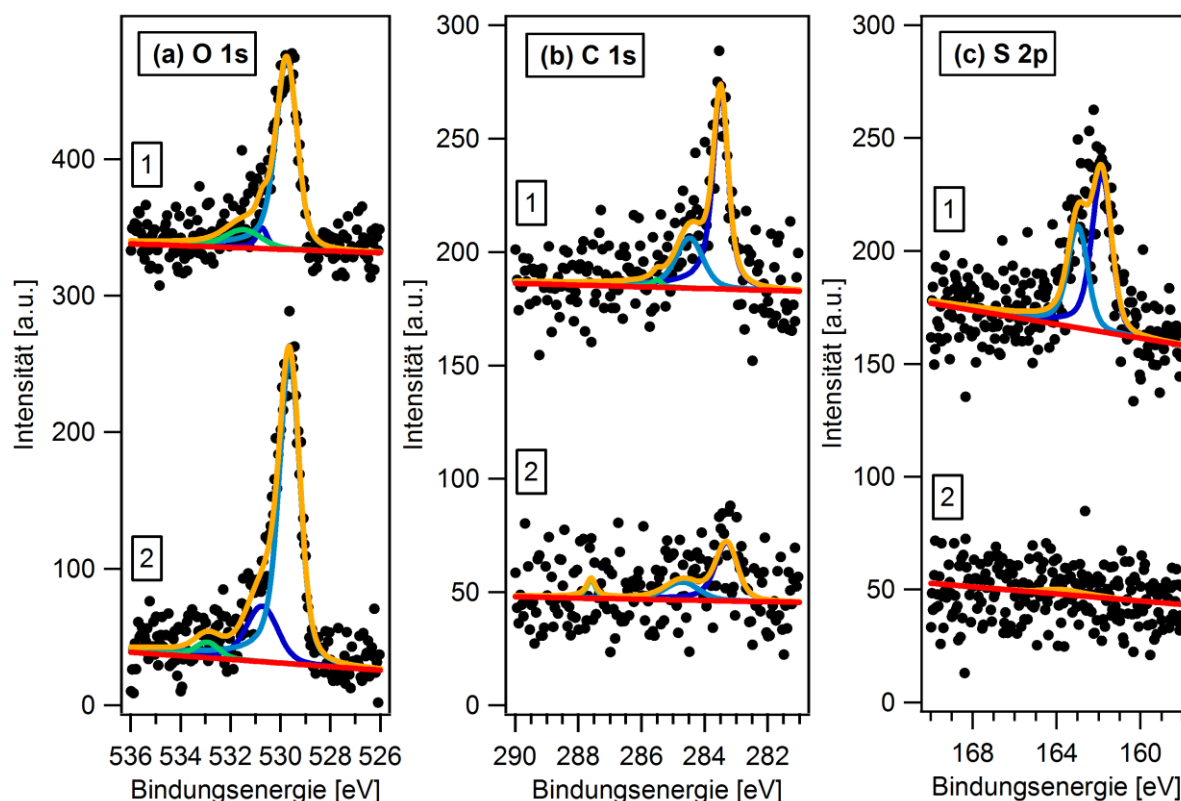


Abbildung 54: XP-Spektren mit überlagerter Fitfunktion von (a) O 1s-, (b) C 1s- und (c) S 2p-Region nach 10 mbar H_2 bei 220 °C. 1: nach Behandlung mit H_2 aus der Druckgasdose ($t = 4$ h). 2: nach Behandlung mit H_2 aus der Stahlflasche ($t = 2.25$ h).

Die Spektren zeigten deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der verwendeten Sorte H_2 . Im S 2p-Spektrum des Wasserstoffs aus der Druckgasdose (Spektren 1) erkennt man das S 2p-Dublett mit einer Energie des S 2p_{3/2}-Peaks von 161.8 eV. Die Oberfläche war mit 16.5 %ML einer sulfidischen Spezies bedeckt.^[247] Derselbe Energiebereich nach dem Experiment mit dem Wasserstoff aus der Stahlflasche (Spektren 2) zeigte dagegen nur eine völlig glatte Grundlinie. Im C 1s-Spektrum nach Verwendung des H_2 aus der Druckgasdose wurde Kohlenstoff bei 283.5 eV (11.6 %ML) und 284.5 eV (4.6 %ML) gemessen. Tieftemperaturgereinigter H_2 lieferte lediglich bei 283.3 eV (4.7 %ML) ein signifikantes Signal. Die geringere Menge ist hier eventuell durch die kürzere H_2 -Exprimierung zu begründen (2.25 h im Vergleich zu 4 h). Im O 1s-Spektrum ergaben sich bei 529.7 eV (9.4 %ML), 530.7 eV (0.7 %ML) und 531.5 eV (1.4 %ML) für H_2 aus der Druckgasdose und 529.6 eV (15.3 %ML), 530.7 eV (3.9 %ML) und 532.9 eV (0.6 %ML) für H_2 aus der Stahlflasche ähnliche Spezies. Die geringeren Mengen nach Dosierung von H_2 aus der Druckgasdose lassen sich damit erklären, dass hier ein größerer Teil der Oberfläche durch C- und S-Spezies für die Adsorption von Sauerstoff blockiert war.

Für die zunächst überraschende Anwesenheit von Sauerstoff nach Hochtemperatur-Wasserstoffbehandlung finden sich zwei mögliche Erklärungen. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 gezeigt, ist eine vollständige Reduktion der Oberfläche durch H_2 bei dieser Temperatur nicht

erreichbar. Verunreinigungen von O_2 und H_2O könnten somit in 10 mbar H_2 bei 220 °C zu diesen recht großen Mengen auf der Oberfläche adsorbierter O-Spezies geführt haben. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die O-Verunreinigungen (zumindest größtenteils) erst während des Evakuierens, also nach der H_2 -Dosierung, auf die Oberfläche gelangten. In H_2 -Atmosphäre waren die Kammerwände vermutlich teilweise mit adsorbiertem Wasser aus der Restfeuchte des Gases bedeckt, oder Wasser hatte sich dort durch Reaktion des H_2 mit Sauerstoff-Spezies gebildet. Während des Evakuierens desorbierte Sauerstoff in Form von H_2O mit langsamerer Rate als die Abpumpgeschwindigkeit des H_2 von den Kammerwänden. Kurzzeitig entstand dadurch während des Abpumpens ein Überschuss von H_2O im Restgas (das vergleichsweise schlecht gepumpt wird). Bei der Adsorption auf der noch heißen Probe konnte sich Wasser zersetzen, und der entstandene Sauerstoff wurde nicht mehr durch den jetzt fehlenden H_2 abreagiert. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich in Folgeexperimenten mit CO bei erhöhten Drücken und Temperaturen, in denen zwei Fälle untersucht wurden. Wurde nach dem Experiment bei hoher Proben temperatur evakuiert und erst im Anschluss abgekühlt, wurde Sauerstoff auf der Probe nachgewiesen. Wurde hingegen zunächst abgekühlt und erst nachfolgend evakuiert, blockierte adsorbiertes CO die Fläche für die Adsorption von Wasser. Im anschließenden XPS wurde folglich kein Sauerstoff (außer dem Sauerstoff des CO) nachgewiesen.^[248]

Die Experimente in 10 mbar H_2 bei Raumtemperatur belegen erneut die leichte Oxidierbarkeit der Cobaltoberfläche. Zudem wurde der Einfluss selbst geringer Gasverunreinigungen wie der Restfeuchte auf die Chemie der Oberfläche bei solch hohen Drücken aufgezeigt. Nach dem Heizen auf 220 °C lag dann eine reduzierte Cobaltoberfläche in 10 mbar H_2 -Atmosphäre vor. Geringe Mengen an verbleibenden Oberflächensauerstoff konnten dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden. Vor allem aber wurden in den Experimenten Unterschiede zwischen den zwei verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Sorten H_2 festgestellt. In XPS-Messungen nach den H_2 -Behandlungen wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 220 °C nur im Falle des H_2 aus der Druckgasdose sulfidischer Schwefel auf der Oberfläche nachgewiesen. Wurde hingegen Tieftemperatur-gereinigter H_2 aus der Stahlflasche eingesetzt, waren im Anschluss nie messbare Mengen Schwefel auf der Oberfläche des Volumeneinkristalls vorhanden. Damit ist belegt, dass beide Sorten H_2 in unterschiedlicher Menge Schwefelverunreinigungen enthalten. Für die Drücke und Expositionszeiten dieser Arbeit bedeutet dies, dass eine „schwefelfreie“ und eine „schwefelverunreinigte“ Wasserstoffquelle zur Verfügung standen. STM-Aufnahmen in 10 mbar H_2 bei 220 °C zeigten in diesem Zusammenhang den literaturbekannten Effekt einer erhöhten Selbstdiffusion der Oberfläche durch den Einfluss der Schwefelverunreinigungen.^[60-63] Strukturen, wie im Vorangegangenen nach Adsorption von H_2S unter UHV-Bedingungen beschrieben (Kapitel 4.1.2), wurden hingegen nicht beobachtet.

4.1.5 CO auf Co(0001)

Für Betrachtungen im Zusammenhang mit der FTS ist das Adsorptionsverhalten von CO auf Co(0001) von elementarer Bedeutung und wurde darum in einer Vielzahl von Studien untersucht. Obwohl sich die molekulare Adsorption von CO in der Literatur eingehend beschrieben findet,^[70, 73-75, 78, 80, 83-85] existieren allerdings bisher praktisch keine STM-Untersuchungen, eine entscheidende Lücke, welche im Rahmen dieser Arbeit geschlossen werden sollte. Zudem ist die Dissoziation von adsorbiertem CO ein essentieller und strukturabhängiger Schritt der Fischer-Tropsch-Reaktion.^[26] Es sollten daher Hinweise auf den Mechanismus der CO-Dissoziation gefunden werden. Hier kann die Charakterisierung entstehender Kohlenstoff- und möglicherweise auch Sauerstoff-Spezies wichtige Informationen liefern.^[178, 179] Um die durchgeführten Experimente besser einordnen und verstehen zu können, beginnt dieses Kapitel mit einer Zusammenfassung der relevanten Literatur.

CO adsorbiert auf Co(0001) molekular mit einem hohen Anfangshaftkoeffizienten ($S_0 = 0.9$ bei Raumtemperatur).^[70] In Abhängigkeit von Temperatur und Dosis beziehungsweise CO-Partialdruck sind drei geordnete Überstrukturen von molekular auf Co(0001) adsorbiertem CO bekannt, deren Nomenklatur in der Literatur jedoch nicht konsistent durchgeführt ist. Bei Raumtemperatur im UHV stabil ist eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einer Maximalbedeckung von $1/3$ ML, welche bereits nach geringen Dosierungen ($\ll 10$ L CO) erreicht ist [Abbildung 55 (a)]. Mit LEED- I/V -Rechnungen konnte die Struktur gelöst werden. Die CO-Moleküle sind vertikal zur Oberfläche orientiert und sitzen auf „on top“-Positionen. Das Sauerstoffatom zeigt dabei nach oben.^[84] Die Überstruktur erscheint im LEED gut geordnet, desorbiert allerdings rasch unter dem Elektronenstrahl, was die Durchführung der Experimente erschwert. Bei Raumtemperatur und einem Ruhedruck, welcher je nach Literaturquelle größer als $6.7 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-6}$ mbar sein muss,^[70, 74, 75] kommt es zu einer kontinuierlichen Umwandlung in eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur. Für diese Phase wurde zunächst eine Struktur mit 4 CO-Molekülen auf „pseudo“-Brückenplätzen in der Einheitszelle ($\theta_{\text{CO}} = 4/7$ ML) vorgeschlagen.^[70] Im LEED erscheinen mit erhöhter Intensität die Reflexpositionen einer hexagonalen Subzelle der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur, welche selbst nicht periodisch ist, wenn das Cobalt-Substrat mit betrachtet wird [blaue Zelle in Abbildung 55 (b)]. Auf Basis dieser Subzelle und anhand von TDS- und XPS-Messungen wurde später ein Strukturmodell mit einem Bedeckungsgrad von $3/7$ ML vorgeschlagen.^[80] Die schwarzen Punkte im oberen Teil von Abbildung 55 (b) zeigen die Positionen der CO-Moleküle an.

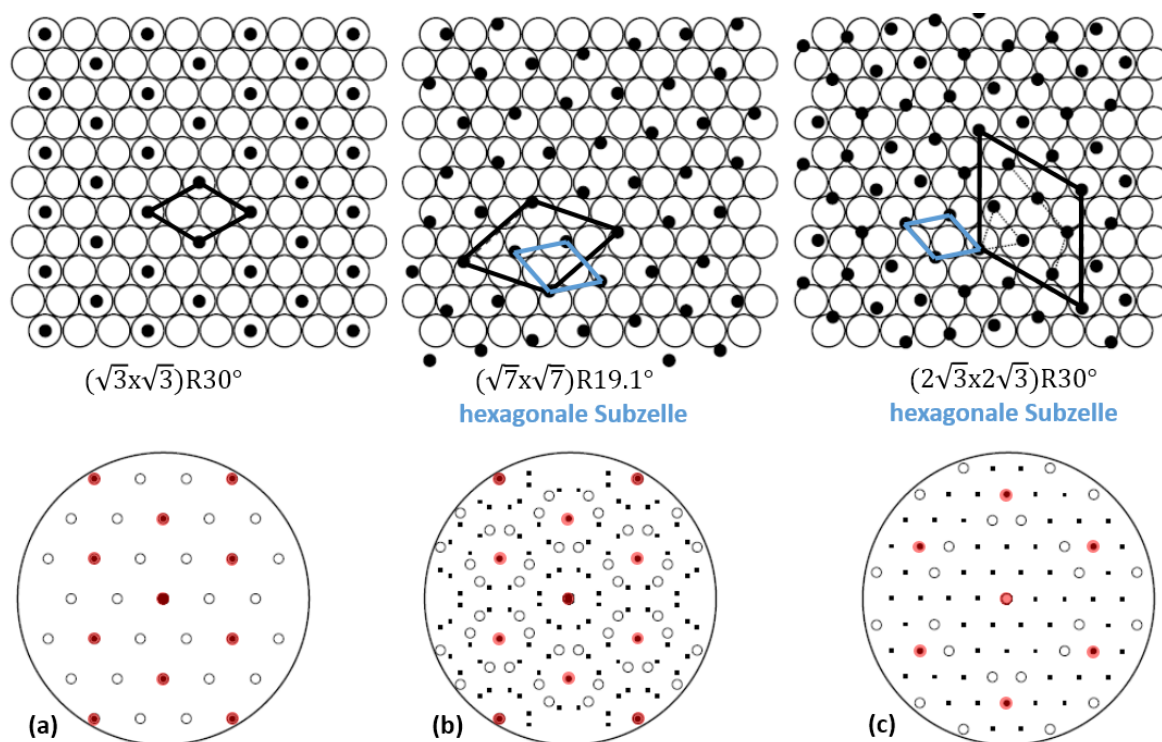


Abbildung 55: Schematische Darstellung der CO-Überstrukturen auf Co(0001). Oben: Strukturvorschläge mit CO-Positionen und Einheitszellen in schwarz, Subzellen in blau. Unten: LEED-Reflexpositionen von Substrat (große rote Kreise), Subzelle (große weiße Kreise) und Überstruktur (kleine schwarze Kreise). (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase. (a) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase. (c) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase (bearbeitete Abbildung aus Lahtinen *et al.*^[80]).

Bei tiefen Temperaturen ($< -93^\circ\text{C}$) bildet sich bei niedrigen Dosierungen zunächst ebenso die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase (bis $\approx 1\text{ L}$).^[74, 75, 80] Bei höheren Dosierungen wird das LEED-Beugungsbild zunächst diffus oder zeigt bei 180 K schwache Reflexe der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur,^[80] um dann ab etwa 2 – 3.5 L plötzlich eine scharfe $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auszubilden. Das vorgeschlagene Strukturmodell dieser Phase enthält zwei verschiedene CO-Positionen (drei CO-Moleküle auf „pseudo on top“-Positionen, vier CO-Moleküle auf „pseudo“-Brückenplätzen) und liefert einen Bedeckungsgrad von 7/12 ML [Abbildung 55 (c)]. Im TDS zeigte sich für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ein scharfes Desorptionsmaximum bei -23°C und für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase Desorption bei 52°C . Für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ergab sich bei niedrigen Bedeckungen ein Desorptionspeak bei 142°C , welcher mit steigender Bedeckung zu niedrigerer Temperatur schob. Die vollbedeckte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase schließlich lieferte drei Desorptionsmaxima bei etwa 109°C , 122°C und 137°C .^[80] Eine Aufstellung der XPS-Literaturdaten für auf Cobalt adsorbiertes CO findet sich in Tabelle A-3 in Anhang 2 dieser Arbeit.

Bei hohen Drücken wurde die Adsorption von CO auf Co(0001) IR-spektroskopisch untersucht.^[132] Bei Raumtemperatur wurden dabei zwei verschiedene CO-Spezies gemessen. On top gebundenes CO war über den gesamten gemessenen Druckbereich von 10^{-7} mbar bis 300 mbar anwesend, wobei druckabhängige Verschiebungen der Schwingungsenergie

beobachtet wurden. Ab einem Druck von 10^{-3} mbar kam eine schwächere, zweite Schwingung von höher koordiniertem CO hinzu. Postuliert wurde molekular adsorbiertes CO in einer zusehends komprimierten Schicht, ähnlich den Tieftemperatur-UHV-Experimenten. Strukturelle Daten aus Beugungsexperimenten fehlen hier naturgemäß. Auf dem zur Erzeugung einer defektreichen Oberfläche gesputterten Einkristall wurde zusätzlich die Bande einer zweiten CO-Spezies gemessen, die an Defekten koordiniertem CO zugeschrieben wurde. Wurde die glatte Oberfläche in 100 mbar CO geheizt (97 – 217 °C), entwickelte sich ein Defektsignal, wie es die gesputterte Fläche bereits bei Raumtemperatur zeigte. Dies wurde durch eine Restrukturierung der Cobaltoberfläche unter diesen Bedingungen gedeutet. Beim erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur blieben die Defektsignale erhalten. *Ex situ*-XPS zeigte nur für die in 100 mbar CO geheizten Oberflächen ein signifikantes Kohlenstoffsignal [$E_B(\text{C } 1s)=283 - 284 \text{ eV}$; bis zu 70 %ML nach 297 °C]. Dabei wurde auf der gesputterten Fläche deutlich mehr Kohlenstoff gemessen. Die Erklärung war eine Dissoziation von CO an Defektstellen.

Das Vermögen einer Cobaltoberfläche, adsorbiertes CO zu dissoziieren, soll stark abhängig von der lokalen atomaren Geometrie der Oberfläche sein. Dies implizieren nicht nur aktuelle Rechnungen.^[26, 28, 249] Unter UHV-Bedingungen wird auf Co(0001) und auch auf Co(10 $\bar{1}$ 0) im Allgemeinen von molekularer Adsorption ausgegangen.^[79] Auf Co(10 $\bar{1}$ 2),^[71, 72] Co(11 $\bar{2}$ 0)^[76] und auf polykristallinem Cobalt^[77, 86] hingegen wurde CO-Dissoziation berichtet. Dementgegen wurde auch auf Co(0001) bereits in einer frühen Studie die indirekte Beobachtung von CO-Dissoziationsereignissen erwähnt.^[87] Bei Temperaturen oberhalb von 177 °C und bei hohen CO-Dosierungen würde demnach CO auf der Oberfläche dissoziieren und Kohlenstoff als Dissoziationsprodukt zurücklassen. Dass kein atomarer Sauerstoff gefunden wurde, lässt sich durch Reaktion mit CO zu CO₂ erklären, das nur schwach gebunden ist und die Oberfläche verlässt. Eine weitere Studie berichtet bei CO-Drücken im Bereich von $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar einen schwachen Aufbau von Kohlenstoff und Sauerstoff auf Co(0001) bereits bei Raumtemperatur, allerdings während der Bestrahlung im LEED oder unter der UPS-Lichtquelle.^[74] In einer etwas aktuelleren Arbeit wurde im XPS ein C 1s-Signal mit einer Bindungsenergie unterhalb von 285 eV gemessen, nachdem die CO-bedeckte Probe bei Raumtemperatur dem LEED-Strahl ausgesetzt war.^[83]

Im Zusammenhang mit der CO-Dissoziation sind ebenso Studien von Interesse, die sich mit Kohlenstoff auf Cobalt,^[44, 69, 77, 106-124, 234, 250-252] speziell auf Co(0001),^[44, 69, 107, 108, 110, 113-124, 252] beschäftigen. Kohlenstoff wird dazu häufig durch Adsorption und thermische Zersetzung von Ethylen auf die Fläche gebracht.^[44] Nach solchen Experimenten wurden atomarer Kohlenstoff, verschiedene Cobaltcarbide, Kohlenwasserstoffe, und polymerer Kohlenstoff, beziehungsweise Graphen nachgewiesen. Es wurde in diesem Zusammenhang eine Reihe geordneter Überstrukturen berichtet. Für atomaren Kohlenstoff wurde anhand von STM-Daten eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur postuliert, möglicherweise eine Fehlinterpretation von

molekular adsorbiertem CO.^[44] Carbidischer Kohlenstoff bildet üblicherweise ein Oberflächencarbid Co₂C, welches im STM als charakteristische Streifenphase abgebildet wird (siehe Kapitel 4.1.1.3). Zusätzlich wurde ein Cobaltcarbid mit (4x4) -Symmetrie beschrieben.^[107, 120] Die XP-spektroskopische Zuordnung verschiedener Kohlenstoff-Spezies gestaltet sich aufgrund der häufig geringen Unterschiede schwierig. Eine Übersicht der Literaturdaten relevanter C 1s-Bindungsenergien ist in Tabelle A-4 in Anhang 2 zu finden.

In dieser Arbeit wurde zunächst molekular adsorbiertes CO bei Raumtemperatur unter UHV-Bedingungen mit dem STM untersucht. Abbildung 56 zeigt die Oberfläche nach Dosierung von 0.5 L CO, somit unterhalb der Sättigungsdosierung. In der Detailaufnahme von Abbildung 56 (d) sieht man kleine Inseln mit einem hexagonalen Muster. Aus der gemessenen Periodizität und der Orientierung relativ zum Substrat folgt, dass es sich um die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur von CO handelte. Die Inseln verloren zu ihren Rändern an Kontrast. Zwischen den Inseln fanden sich Bereiche ohne geordnete Überstruktur. Es wird vermutet, dass die CO-Konzentration in den Bereichen zwischen den Inseln etwas niedriger war, wodurch die Mobilität der CO-Moleküle in diesem Bereich erhöht war. Aufgrund der begrenzten Zeitauflösung wurde dieser Bereich im STM als „glatte“ Fläche dargestellt. Inseln der geordneten Überstruktur fanden sich sowohl an Defekten [weißer Pfeil in Abbildung 56 (b)] und Sputterblasen [roter Pfeil in Abbildung 56 (b)] als auch auf defektfreien Terrassen der Oberfläche [schwarzer Pfeil in Abbildung 56 (b)]. Es deutete sich eine gewisse bevorzugte Ordnung an Bereichen mit Sputterblasen an. An diesen Bereichen ist das Substratgitter gedehnt. Es ist bekannt, dass dadurch die Bindungsenergie von CO an das Metall zunimmt, was zu einer stabileren Anordnung der CO-Moleküle führen kann.^[226] Die zur Verfügung stehenden Daten erlauben jedoch keine quantitative Auswertung.

Innerhalb der geordneten Überstruktur existierten „Defekte“, welche in Form von hellen gleichseitigen Dreiecken abgebildet wurden [markiert durch Pfeile in Abbildung 56 (c)]. Es handelte sich dabei um Fremdatome beziehungsweise Fremdmoleküle in der Struktur. Die Dreiecke bewegten sich durch die geordneten Bereiche. Zu erkennen ist dies an deren unterschiedlichen Positionen in Abbildung 56 (b) und (c). Die Seiten der Dreiecke waren entlang von $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet. Die Dreiecke hatten folglich eine definierte Orientierung – Spitze nach oben, oder Spitze nach unten [Abbildung 56 (c)]. Dies weist darauf hin, dass das Fremdatom oder -molekül einen der beiden verschiedenen dreifach koordinierten Adsorptionsplätze auf der Co(0001)-Oberfläche besetzte, das heißt mit oder ohne Co-Atom in der zweiten Lage darunter. Auf einer Terrasse sollten folglich alle Dreiecke dieselbe Orientierung besitzen. Auf einer nächsten Terrasse, welche durch eine monoatomare Stufe von erster getrennt ist, sollten wegen der A-B-Schichtfolge von Co(0001) alle Dreiecke in die entgegengesetzte Richtung zeigen. In Abbildung 56 (a) sieht man jedoch

einen anderen Fall, eine scharfe Linie (angezeigt durch schwarze Pfeile), welche die Terrasse entlang der $[\bar{1}00]$ -Richtung schnitt.

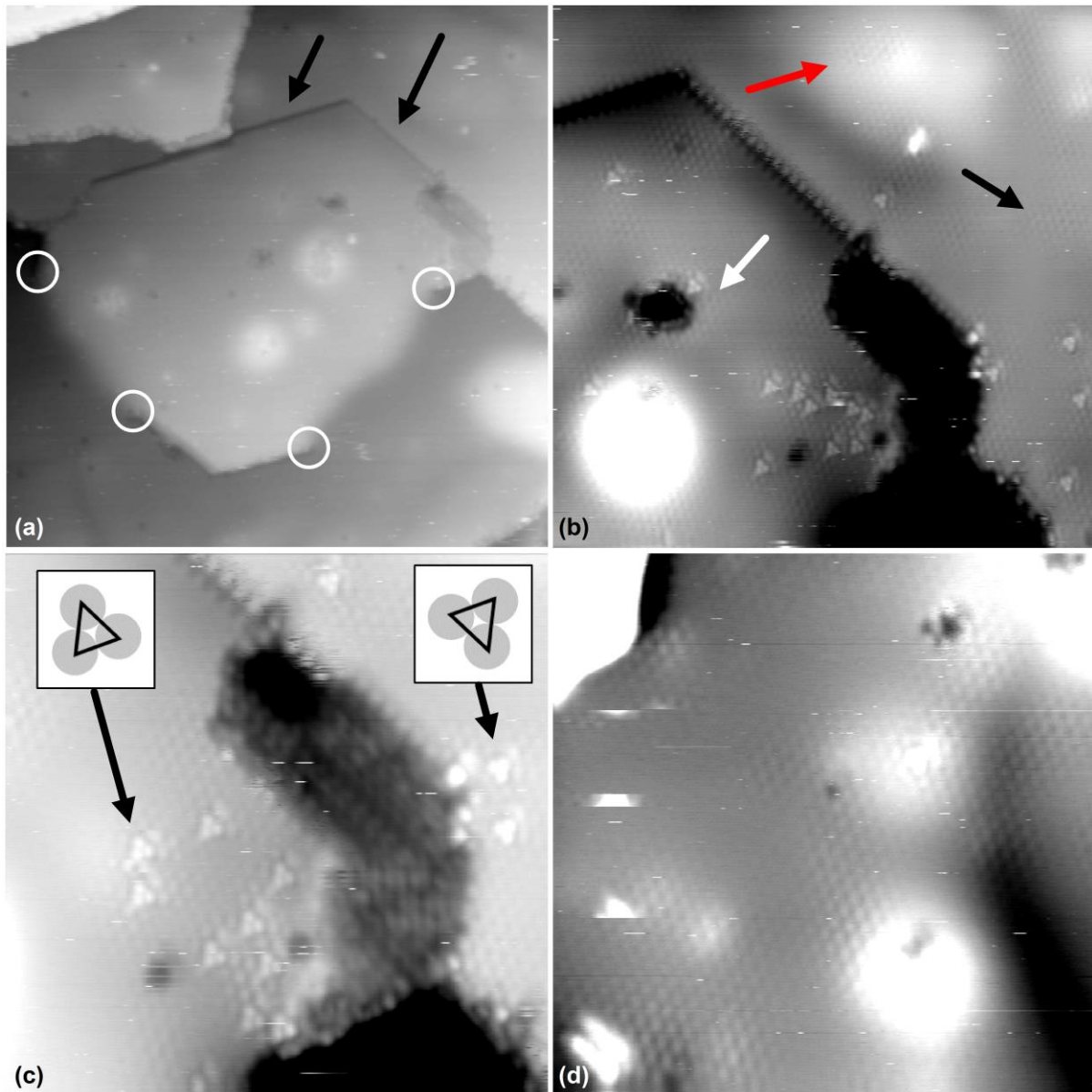


Abbildung 56: STM-Aufnahmen von Co(0001) bei Raumtemperatur nach Dosierung von 0.5 L CO. (a) Übersichtsbild (500 Å x 500 Å, $I_t = 0.3$ nA, $U_t = +0.3$ V) mit Markierung von Schraubenversetzungen (weiße Kreise) und der Domänengrenze des Stapelfehlers (schwarze Pfeile). (b) Detailbild aus (a) an der Domänengrenze mit Markierung von Inseln der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ/\text{CO}$ -Überstruktur an einer Sputterblase (roter Pfeil), an einem Oberflächendefekt (weißer Pfeil) und auf der glatten Terrasse (schwarzer Pfeil) (250 Å x 250 Å, $I_t = 10$ nA, $U_t = +0.3$ V). (c) Weitere Vergrößerung aus (b) zu einem späteren Zeitpunkt mit veränderten Positionen der Dreiecke und Hervorhebung der unterschiedlichen Orientierung der Dreiecke (150 Å x 150 Å, $I_t = 10$ nA, $U_t = +0.1$ V). (d) Zusätzliche Detailaufnahme (150 Å x 150 Å, $I_t = 10$ nA, $U_t = +0.1$ V).

Der untere Teil der Terrasse war über vier Schraubenversetzungen (weiße Kreise) mit der darunterliegenden Schicht verbunden. Entlang der Linie (schwarze Pfeile) verlief eine periodische Struktur der zweifachen Länge des Substratgittervektors ($d = 5 \text{ \AA}$). In der Detailaufnahme von Abbildung 56 (c) ist zu erkennen, dass diese Linie nach unten hin in einen leicht abgesenkten „Defektbereich“ mit auffälliger Strukturierung auf der Terrasse mündete. Wie bereits unter Kapitel 4.1.1.2 beschrieben, waren solche Linien typisch für die Co(0001)-Oberfläche. Die Dreiecke oberhalb und unterhalb dieser Linie zeigten in umgekehrte Richtungen [Abbildung 56 (c)]. Die Linie im Bild muss somit eine Domänengrenze des Substrats anzeigen. Möglicherweise trafen hier Schicht A und Schicht B auf gleicher Höhe aufeinander. Hervorgerufen werden könnte dies durch Schraubenversetzungen, welche auch an dieser Stelle beobachtet wurden [weiße Kreise in Abbildung 56 (a)]. Alternativ ist ein Stapelfehler vorstellbar, bei dem an einigen Bereichen der Oberfläche einige Lagen eine *fcc*-Stapelfolge (Schichtfolge A-B-C) annehmen. Das häufige Auftreten solcher Fehlordnungen auf Co(0001) ist womöglich schlicht auf die geringen Ausheiltemperaturen nach dem Sputtern bei der Präparation der Kristalloberfläche zurückzuführen. Einer *fcc*-Stapelung könnte auch eine andere Ursache zugrunde liegen. Bei etwa $420 \text{ }^\circ\text{C}$ durchläuft Cobalt einen Phasenübergang von *hcp* nach *fcc*. Beim Heizen in die Nähe der Phasenübergangstemperatur könnte es an der Oberfläche bereits zu einer teilweisen Bildung der *fcc*-Stapelung gekommen sein, die dann beim Abkühlen eingefroren wurde. Durch ein sehr langsames Abkühlen der Oberfläche nach der Präparation ließe sich dann die Zahl solcher Defekte möglicherweise verringern. Publierte LEED-I/V-Rechnungen verneinen allerdings eine partielle *fcc*-Stapelfolge an der Oberfläche.^[182] Auf weiterführende Untersuchungen diesbezüglich wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Abbildung 57 zeigt eine Auswahl atomar aufgelöster STM-Aufnahmen nach CO-Sättigungsdosierung bei Raumtemperatur. Die Morphologie der Oberfläche zeigte keine Unterschiede zur frisch präparierten Oberfläche im UHV. Nach $3.5 - 10 \text{ L CO}$ war die Oberfläche unabhängig von der dosierten Menge nahezu vollständig mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur [Fouriertransformierte in Abbildung 57 (b)] besetzt. LEED-Aufnahmen nach Raumtemperatur-CO-Dosierungen zeigten reproduzierbar die wohlgeordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Symmetrie, die jedoch auf einer Zeitskala von wenigen Minuten unter dem LEED-Elektronenstrahl vollständig zerfiel. In den STM-Bildern sieht man, dass die Struktur Bereiche mit Sputterblasen bedeckte [schwarzer Pfeil in Abbildung 57 (b)] und mitunter bis an den Rand der Stufenkanten reichte [weißer Pfeil in Abbildung 57 (b)]. In einigen Fällen fand sich jedoch am Rand der Stufenkante eine abweichende Strukturierung [schwarze Pfeile in Abbildung 57 (a) und (e)]. Wie oben beschrieben (Abbildung 56), wurden Punktdefekte in der Überstruktur erneut als orientierte helle Dreiecke abgebildet [Abbildung 57 (d)]. Zudem existierten kleinere Defektbereiche [schwarzer Pfeil in Abbildung 57 (c)]. Außer einer nun im Wesentlichen vollständig mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bedeckten Oberfläche, wurden

somit keine markanten Unterschiede zur Oberfläche nach geringer CO-Dosierung (Abbildung 56) festgestellt.

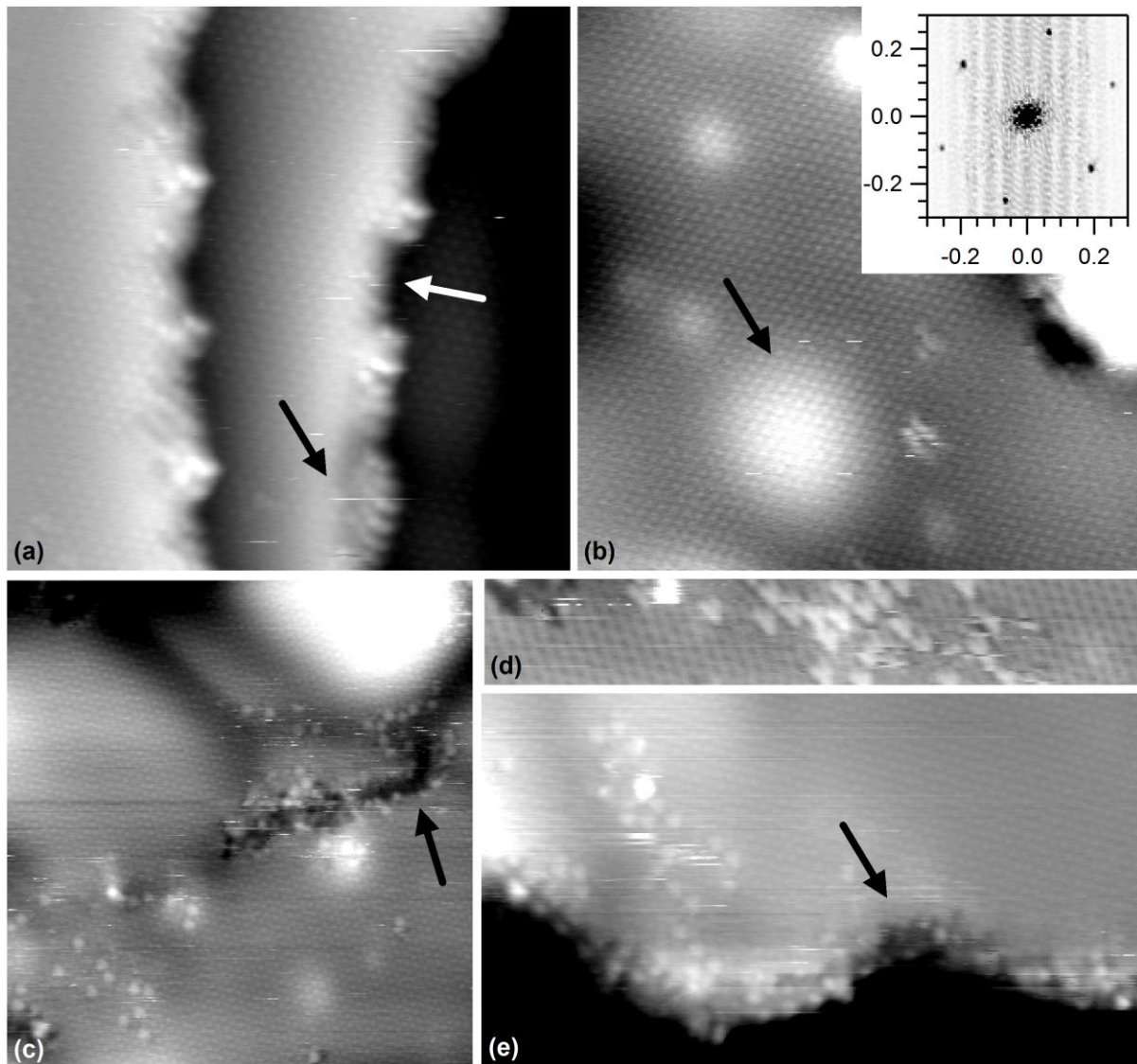


Abbildung 57: STM-Aufnahmen von Co(0001) bei Raumtemperatur nach Sättigungsdosierung von CO [(a) – (b): 3.5 L; (c) – (e): 10 L] mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. (a) An der unteren Stufenkante ist eine Stelle markiert, an der die Überstruktur bis zum Rand der Kante reicht (weißer Pfeil) und eine weitere Stelle mit anderer Strukturierung am Rand der Stufenkante (schwarzer Pfeil) ($200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = -0.1 \text{ V}$). (b) Stelle mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur an einer Sputterblase (schwarzer Pfeil) ($200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, $I_t = 10 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$) und mit Fouriertransformierter des Bildes ($k/2\pi [\text{\AA}^{-1}]$). (c) Stelle mit hellen Punktdefekten und einem dunklen Defektbereich in der Überstruktur (schwarzer Pfeil) ($150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$). (d) Detailaufnahme mit Darstellung der hellen Punktdefekte in Form von ausgerichteten Dreiecken ($17 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = -0.1 \text{ V}$). (e) Stelle mit Strukturierung an der Stufenkante (schwarzer Pfeil) ($90 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = -0.1 \text{ V}$).

Die bei Raumtemperatur durchgeführten Adsorptionsexperimente mit CO zeigten somit weder im Falle einer unvollständig, noch im Falle einer vollständig mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -

Struktur bedeckten Oberfläche direkte Hinweise auf eine CO-Dissoziation. Die im STM beobachteten, nicht von molekularem CO stammenden Strukturen können auch andere Gründe haben. Es wurden daher weitere Experimente mit anderen Techniken durchgeführt. Zunächst wurden an der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1) im Aufbau mit differentiell gepumpten TDS-Trakt Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen nach Sättigungsdosierung von CO bei 20 °C (3 – 5 L) durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass die IZ-Pumpe während der Messungen zwingend ausgeschaltet sein musste. Andernfalls wurde im Verlauf einer Messreihe sukzessive weniger CO adsorbiert, und im AES zeigte sich eine Anreicherung von Kohlenstoff auf der Probenoberfläche. Ohne diesen Einfluss der IZ-Pumpe konnte dagegen eine stets gleichbleibende Menge CO adsorbiert werden (Abbildung 58), der zunächst gefundene große Effekt ging daher auf ein Artefakt zurück.

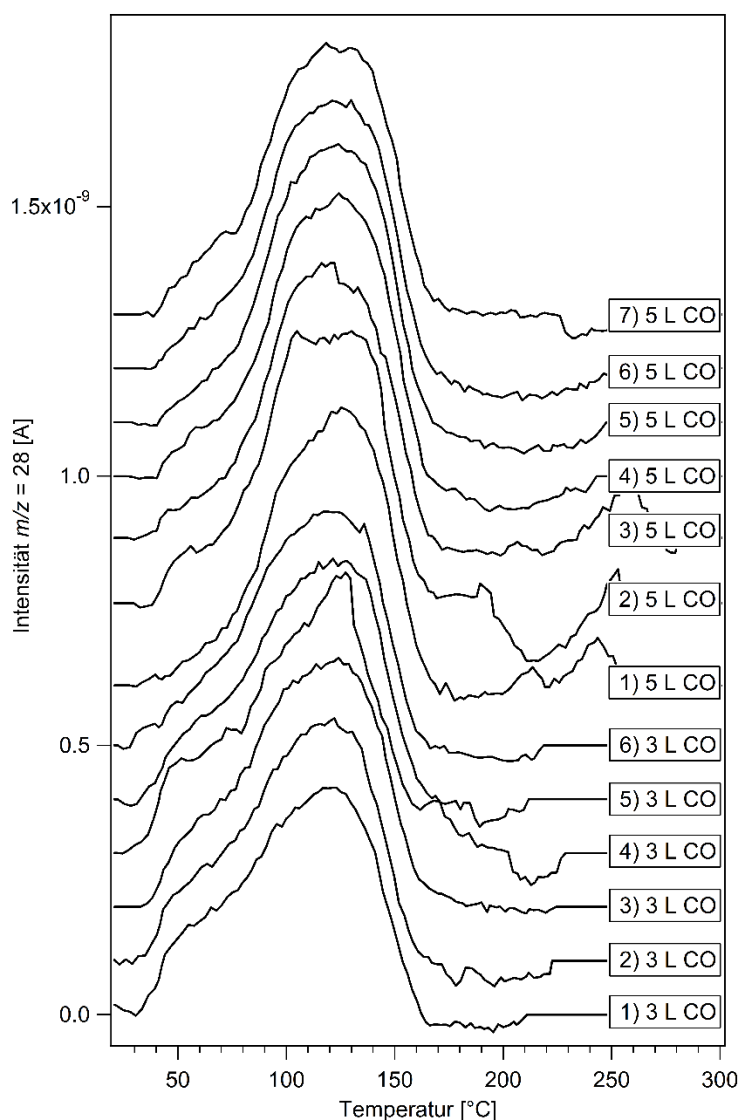


Abbildung 58: Untergrund-korrigierte thermische Desorptionsspektren nach Dosierung von je 3 L oder 5 L CO bei 20 °C (Heizrate: 3 °C·s⁻¹).

Da 3 L CO bereits der Sättigungsdosierung entsprachen, zeigte sich keine Änderung der desorbierten Menge in Abhängigkeit der CO-Dosierung im Bereich vom 3 bis 5 L. Bereits im STM wurden keine Abhängigkeiten von der CO-Dosierung im Bereich von 3.5 – 10 L CO festgestellt (Abbildung 57). Im Anschluss durchgeführte AES-Messungen zeigten keinen signifikanten Zuwachs von Verunreinigungen auf der Oberfläche. Bei einer Heizrate von $3\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ ergab sich ein breites Desorptionsmaximum zwischen etwa 100 – 140 °C. Dies kann entsprechend den Literaturdaten der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur zugeordnet werden, wobei die Einzelpeaks mit dem hier verwendeten apparativen Aufbau nicht aufgelöst werden konnten. Zusätzlich zeigte sich eine Schulter bei etwa 50 – 60 °C, welche einer beginnenden Ausbildung der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ -Struktur zugeschrieben werden kann. Die Fläche unter den Desorptionsspektren, die proportional zur Menge des desorbierenden CO ist, blieb weitgehend gleich. Ein möglicher Peak aus rekombinativer Desorption, welcher bei höheren Temperaturen erwartet würde,^[253] wurde nicht gefunden. Im Einklang mit der Literatur deuten die Ergebnisse somit auf ein ausschließlich molekulares Adsorptionsverhalten von CO unter diesen Bedingungen hin, auch da die Fläche auch nach vielen Desorptionszyklen augenscheinlich unverändert und frei von Verunreinigungen verblieb.

Denkbar ist andererseits auch eine teilweise dissoziative Adsorption bei anschließender rekombinativer Desorption bei Temperaturen im Bereich der molekularen Desorption. Um dieses zu testen wurden Desorptionsexperimente mit Isotopen-markiertem Kohlenmonoxid $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m/z = 29$) und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ($m/z = 30$) durchgeführt. Im Falle rekombinativer Desorption sollten sich nach gemeinsamer Adsorption der beiden Gase durch Isotopenmischung $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ($m/z = 31$) und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m/z = 28$) nachweisen lassen. In einer Literaturarbeit an Ru(0001) war dies bei erhöhten Temperaturen in einem permanenten CO-Druck beobachtet worden.^[254] In der hier vorliegenden Arbeit wurden zunächst $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bei 20 °C coadsorbiert und temperaturprogrammiert desorbiert. Abbildung 59 (a) zeigt die zugehörigen Desorptionsspektren auf den Hauptkanälen der dosierten Isotopengase ($m/z = 29$ für $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ in schwarz und $m/z = 30$ für $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ in rot). Abbildung 59 (b) zeigt mit einer anderen Intensitätsskalierung das Signal von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ auf dem Kanal $m/z = 28$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$). Dabei ist jedoch zu beachten, dass CO in der natürlich am häufigsten vorkommenden Isotopenzusammensetzung $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ eine übliche Verunreinigung von Gasen und auch eine Hauptkomponente des Restgases im UHV ist. Es entstammte daher entweder den Verunreinigungen der eingesetzten Isotopengase, gelangte durch Adsorption aus dem Restgas auf die Oberfläche, oder war aber durch rekombinative Desorption der eingesetzten Isotopengase entstanden. Abbildung 59 (c) zeigt das Signal von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ auf $m/z = 31$). Dies entstammte ebenfalls entweder den Verunreinigungen der eingesetzten Gase, oder der rekombinativen Desorption. Adsorption aus dem Restgas spielt hier aufgrund des geringen natürlichen Isotopenanteils keine Rolle. Um die Fremdanteile an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ in den eingesetzten Isotopengasen zu bestimmen, wurden zunächst Desorptionsspektren nach separater Adsorption von 1.0 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (Abbildung 59, Spektren 1) und 1.2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (Abbildung

59, Spektren 2) aufgenommen. Im Verhältnis zur Fläche des Hauptkanals ergaben sich 3.2 % $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und 3.3 % $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ für $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ beziehungsweise 6.7 % $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und 1.6 % $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ für $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Im Falle von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ist jedoch unklar, ob die desorbierte Menge einen Anteil durch Adsorption aus dem Restgas enthielt. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ eignet sich daher nicht zum Nachweis rekombinativer Desorption.

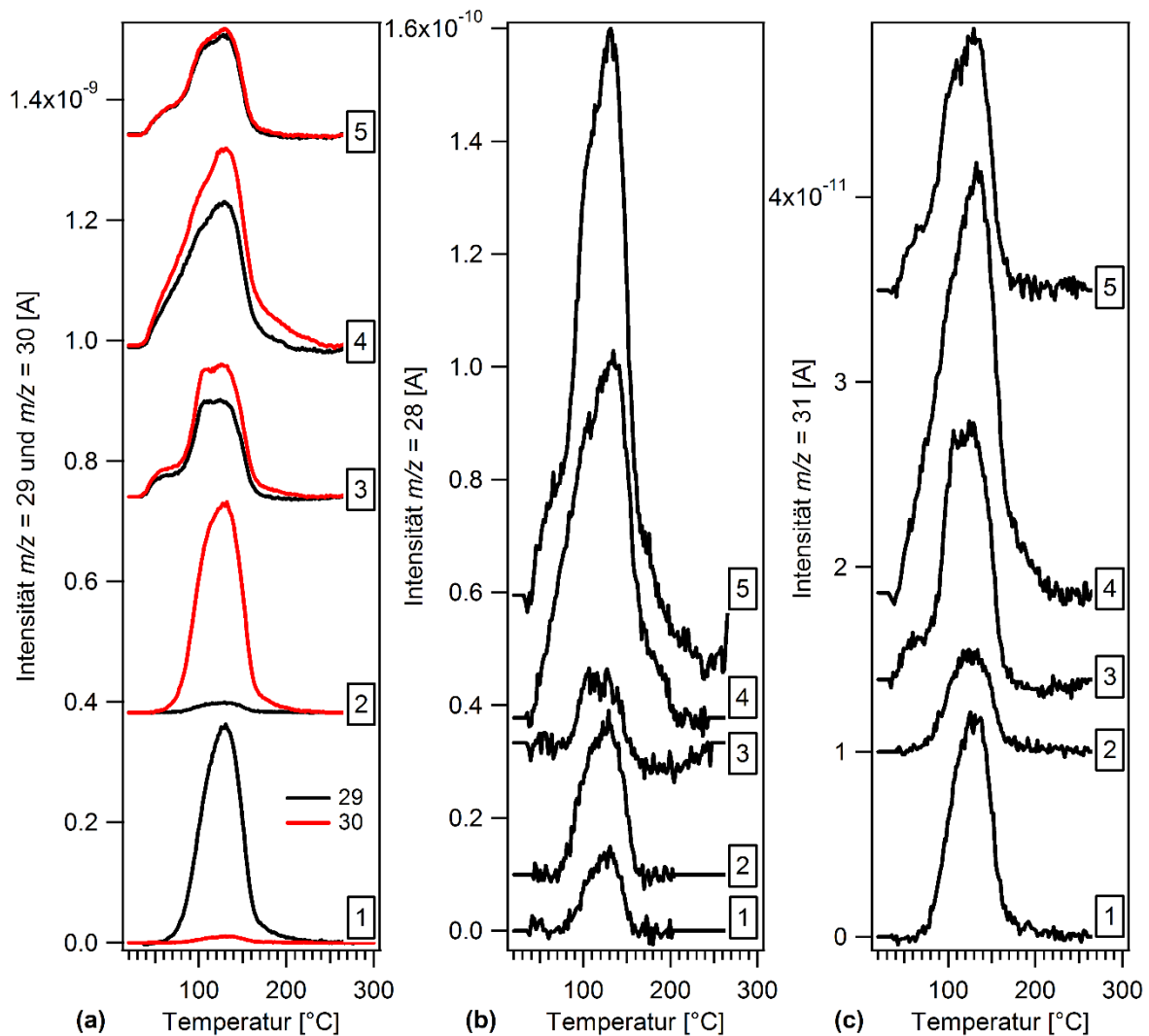


Abbildung 59: Untergrund-korrigierte thermische Desorptionsspektren in unterschiedlicher Intensitätsskalierung nach Dosierung von Isotopen-markiertem CO bei 20 °C (Heizrate: 3 °C·s⁻¹). 1: nach Dosierung von 1.0 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ auf der ausgeheilten Oberfläche. 2: nach Dosierung von 1.2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf der ausgeheilten Oberfläche. 3: nach gleichzeitiger Dosierung von 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf der ausgeheilten Oberfläche. 4: nach gleichzeitiger Dosierung von 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf der gesputterten Oberfläche (1 keV, $t = 30$ s). 5: nach gleichzeitiger Dosierung von 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf der gesputterten Oberfläche (2 keV, $t = 30$ s). (a) Hauptkanäle der dosierten Isotopengase: $m/z = 29$ (schwarz) für $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ und $m/z = 30$ (rot) für $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$. (b) Kanal für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ($m/z = 28$). (c) Kanal für $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ ($m/z = 31$).

Tabelle 9: Gegenüberstellung der desorbierten Mengen $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ als Anteil an der Gesamtmenge an desorbierten Isotopen-markierten CO ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) nach unterschiedlichen Vorbehandlungen der Probenoberfläche. Der Sollanteil bezeichnet den nur durch Fremdanteile in den dosierten Gasen zu erwartenden Anteil an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Die zugehörigen Desorptionsspektren sind in Abbildung 59 gezeigt.

Experiment	Sollanteil $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [%CO Gesamt]	Istanteil $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [%CO Gesamt]	Ist/Soll
2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2.47	4.02	1.63
Sputtern (1 keV) 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2.29	3.75	1.64
Sputtern (2 keV) 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ + 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2.41	4.02	1.67

Es wurden dann gleichzeitig 2 L $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und 2 L $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bei Raumtemperatur adsorbiert und anschließend Temperatur-programmiert desorbiert (Abbildung 59, Spektren 3). Neben der glatten Fläche wurde dabei auch auf eine defekt-reiche Oberfläche adsorbiert. Dazu wurde die Probe vor Adsorption für 30 Sekunden mit Ar^+ -Ionen bei Energien von 1 keV (Abbildung 59, Spektren 4) oder 2 keV (Abbildung 59, Spektren 5) bei Raumtemperatur gesputtert. Tabelle 9 stellt die desorbierten Mengen an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ den durch die Fremdanteile der Gase erwarteten Mengen gegenüber. Angegeben sind jeweils der nur durch die Fremdanteile erwartete prozentuale Anteil von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ an der Gesamtmenge des desorbierten CO (Sollanteil) sowie der gemessene Anteil (Istanteil) und das Verhältnis von Istanteil-zu-Sollanteil. Die Werte der Ist/Soll-Verhältnisse waren dabei in allen Fällen größer eins, das heißt nach Coadsorption von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ überstieg die desorbierte Menge an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ den Sollanteil in allen Fällen. Es kam also zu einer teilweisen Isotopenmischung, was auf eine teilweise Dissoziation der CO-Moleküle hinweist. Zusätzlich stieg das Verhältnis Istanteil-zu-Sollanteil bei den defektreicheren Oberflächen leicht an. Dies entspräche der erwarteten Bevorzugung der CO-Dissoziation an Defekten im Vergleich zur glatten (0001)-Oberfläche.^[26] Der gemessene Einfluss von durch Sputtern eingeführten Defekten war jedoch so klein, dass dessen Signifikanz zweifelhaft ist. In nachfolgend aufgenommenen Auger-Spektren zeigte sich, allerdings nahe der Nachweisgrenze (im Bereich 10 %ML), ein minimaler Zuwachs im Kohlenstoffsignal, ein weiterer Hinweis auf eine partielle Dissoziation. Ursache ist möglicherweise nach CO-Dissoziation auf der Oberfläche verbliebener Kohlenstoff. Weitere potentielle Quellen, wie Verunreinigungen im Sputter-Gas oder aktive Kohlenstoffspezies aus dem Restgas, welche irreversibel auf der aktiven, frisch gesputterten Fläche adsorbierten, konnten allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Zur Verifizierung einer möglichen rekombinativen CO-Desorption auf Co(0001) wurden zusätzliche Experimente bei erhöhter Temperatur und bei konstanten Drücken beider Isotopengase durchgeführt. Die Probe wurde dabei bei einer konstanten Temperatur von 160 °C gehalten. Die Idee war es, durch den konstanten Druck und die hohe Temperatur eine Adsorptionsphase auf der Oberfläche zu erhalten, welche zu einer hohen Zahl von Rekombinationsereignissen führt. Das Experiment wird in Abbildung 60 dargestellt.

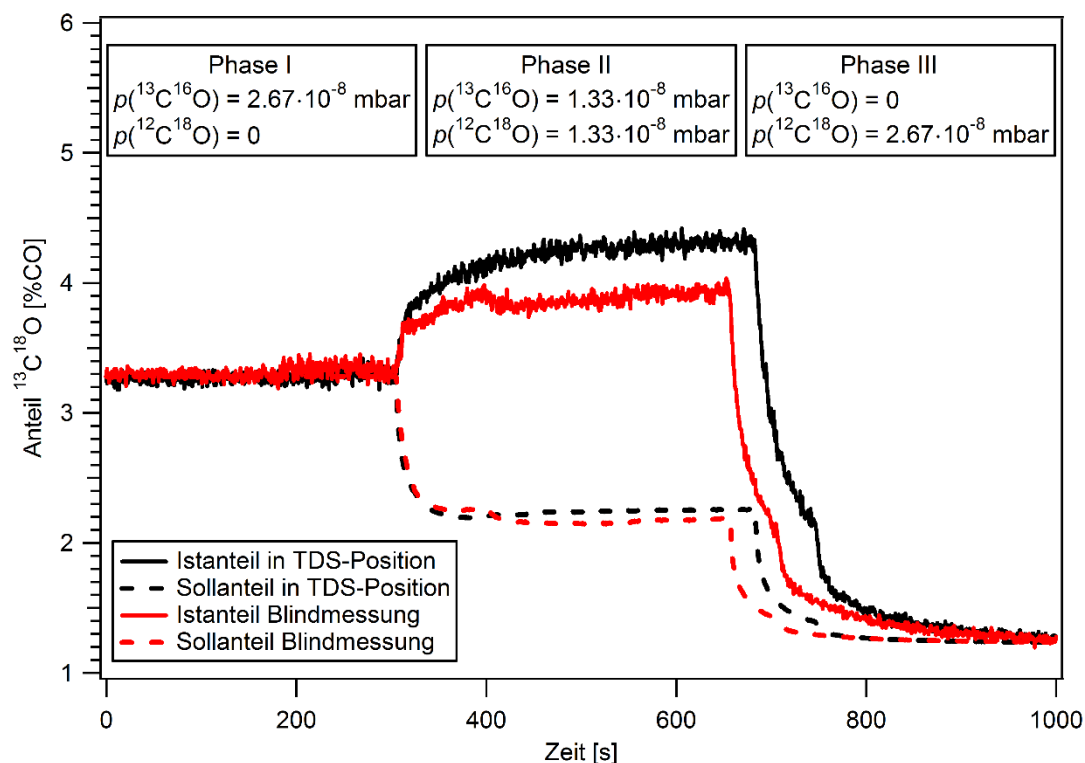


Abbildung 60: QMS-Experiment zur CO-Rekombination auf Co(0001) bei 160 °C. Gemessene (Istanteil, durchgezogene Linien) und ohne Rekombination erwartete (Sollanteil, gestrichelte Linien) Anteile $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ in Prozent der Summe aus eingesetzter Menge $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und eingesetzter Menge $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ für Experiment (Probe in QMS-Position, schwarze Linien) und Blindmessung (Probe nicht in QMS-Position, rote Linien).

In drei Phasen wurde zunächst ein Druck von $2.67 \cdot 10^{-8}$ mbar $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ eingestellt (Phase I), dann ein Druck von je $1.33 \cdot 10^{-8}$ mbar $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (Phase II) und schließlich ein Druck von $2.67 \cdot 10^{-8}$ mbar $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (Phase III). Das Experiment wurde einmal mit der vor dem QMS positionierten Probe (schwarze Linien) und einmal als Blindmessung (rote Linien) mit der vom TDS-Aufbau abgewandten Probe durchgeführt. Aufgetragen sind für Experiment und Blindmessung die gemessenen Istanteile (durchgezogene Linien) und die aus den Verunreinigungen ohne Rekombination zu erwartenden Sollanteile (gestrichelte Linien) an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ in Prozent der dosierten Menge CO. In Phase I und III sind Ist- und Sollanteil gleichgesetzt. Die ohne Rekombination in Phase II zu erwartende Menge (Sollanteil) ist anteilig daraus berechnet. Am Anstieg des isotopengemischten Produkts in Phase II zeigt sich, dass im Experiment und in der Blindmessung Isotopenrekombination gemessen wurde. Der Anteil im Experiment (4.3 %) ist dabei etwas höher als der Anteil der Blindmessung (3.9 %). Da in der Blindmessung aber nicht vornehmlich die von der Probenoberfläche desorbierenden Moleküle, sondern die Gasatmosphäre der gesamten Kammer gemessen wurde, ist dieser hohe Anteil unerwartet. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein Großteil der gemessenen Rekombinationsereignisse nicht auf der Probenoberfläche sondern erst im QMS stattfand. In der Ionenquelle des QMS werden neben den ionisierten CO-Molekülen auch die atomaren Bruchstücke erzeugt. Diese können dann vor der Detektion zu ionisierten CO-Molekülen mit

neuer Isotopenzusammensetzung reagieren. Im Vergleich mit dem Experiment der thermischen Desorption (Tabelle 9) ergaben sich auch für die Blindmessung des *steady-state*-Experiments von Abbildung 60 vergleichbare Istanteile $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Es ist daher nicht auszuschließen, dass auch im Falle des oben beschriebenen Desorptionsexperiments die gemessene Rekombination tatsächlich im QMS stattfand.

Schließlich wurde in diesem Zusammenhang ein Einfluss der Proben temperatur auf eine mögliche Dissoziation von CO und die folgende Rekombination geprüft. Dazu wurde die Probe in QMS-Position gebracht, ein konstanter Druck aus gleichen Anteilen $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ eingestellt ($2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar oder $8.0 \cdot 10^{-8}$ mbar) und die Proben temperatur variiert (Abbildung 61). Beim niedrigeren Gesamtdruck [Abbildung 61 (a)] zeigte sich im Bereich bis etwa 160 °C eine leichte Zunahme des relativen Anteils an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (rote Linie) mit zunehmender Temperatur (grüne Linie). Beim höheren Gesamtdruck fiel oberhalb von 170 °C der relative Anteil an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ tendenziell leicht ab [Abbildung 61 (b)]. Vor allem aber wird der Einfluss des Heizfilaments der Probe deutlich. Bei abgeschaltetem Filament [erkennbar an der stark abfallenden Temperaturkurve zu Ende der Messung Abbildung 61 (b)] fiel der relative Anteil an $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ schlagartig auf ein konstantes, niedriges Niveau, während die Proben temperatur langsam sank. Eine Abhängigkeit vom Gesamtdruck lässt sich im gemessenen Bereich nicht feststellen.

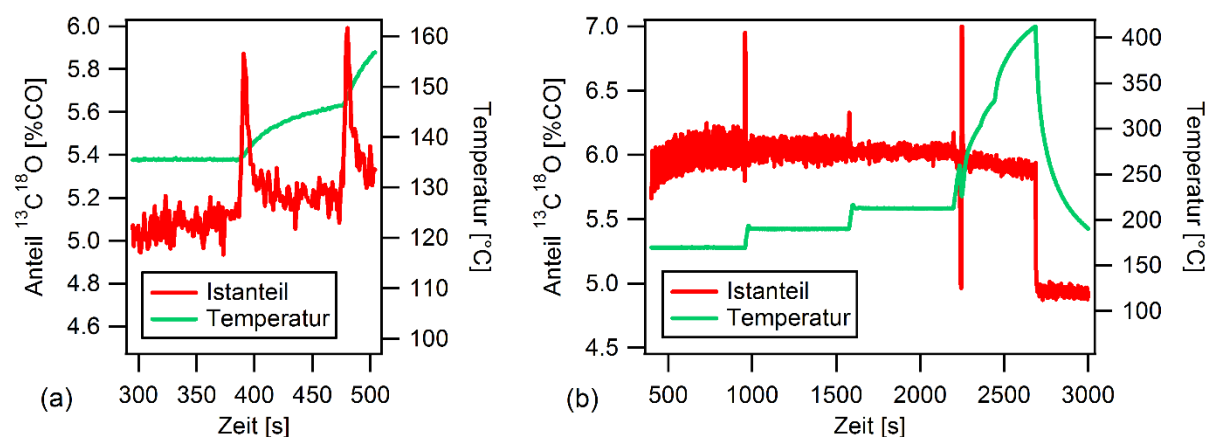


Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit der CO-Rekombination bei Gesamtdrücken von $2.7 \cdot 10^{-8}$ mbar (a) und $8.0 \cdot 10^{-8}$ mbar (b).

Die beschriebenen Einflüsse auf die Rekombination durch das QMS und durch das Filament der Probenheizung veranschaulichen die Beschränkungen bei der Messung einer potentiellen rekombinativen Desorption von CO auf Co(0001) im experimentellen Aufbau einer klassischen UHV-Apparatur. Die Überlagerung dieser externen Einflüsse erlaubt keine endgültige Festlegung, ob in den im Vorangegangenen beschriebenen Versuchen tatsächlich rekombinative Desorption und damit indirekt CO-Dissoziation gemessen wurde. Damit gilt auch für die in Tabelle 9 gelisteten hohen Istanteile, welche Rekombinationsereignisse

belegten, dass es sich dabei nicht um rekombinative Desorption von der Co(0001)-Oberfläche handeln muss.

In weiteren UHV-Versuchen wurde die Probe bei hohen CO-Partialdrücken und erhöhten Temperaturen behandelt, um durch eine mögliche Dissoziation von CO gebildeten Kohlenstoff auf der Probe nachzuweisen. (Der resultierende Sauerstoff würde vermutlich mit CO per $\text{CO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ abreagieren und wäre daher nicht mehr nachweisbar.^[87]) Nach einer Dosierung von $6 \cdot 10^4$ L CO ($2.7 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei 200 °C (bei ausgeschalteter IZ-Pumpe) zeigte sich im AES die Bildung geringer Mengen Kohlenstoff (1.9 % = 11 %ML). Dieser Wert bewegt sich allerdings nahe an der Nachweisgrenze. Wurde jedoch bei Temperaturen von 160 °C und 300 °C CO dosiert, beobachtete man gar keine Zunahme im Kohlenstoff-Signal. Resultiert das Kohlenstoff-Signal aus der CO-Dissoziation, lässt sich diese Temperaturabhängigkeit erklären: Bei 160 °C wäre die CO-Dissoziation kinetisch gehemmt, bei 300 °C wäre die Gleichgewichtsbedeckung der Oberfläche mit CO zu gering. Allerdings kann bei derart geringen Kohlenstoff-Mengen ein Beitrag durch Adsorption von Verunreinigungen aus dem Restgas, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, nicht ausgeschlossen werden. Die CO-Dosierung für einen größeren Effekt stark zu erhöhen, verstärkt jedoch das Restgasproblem noch. Bei einer CO-Dosierung von $1 \cdot 10^6$ L wird bereits jeder Adsorptionsplatz einmal von einem Molekül einer möglichen Kohlenstoff-haltigen Verunreinigung getroffen, welche mit einem Anteil von 1 ppm im CO-Gas vorhanden ist. Die beschriebenen Probleme ergeben, dass ein eindeutiger spektroskopischer Nachweis der CO-Dissoziation auf Co(0001) nicht durchführbar ist.

In situ-STM-Messungen lieferten für diese Experimente ebenfalls keine verwendbaren Daten, da während der Dosierung bei einer STM-Messung das Vakuum notwendigerweise durch die IZ-Pumpe aufrechterhalten werden musste. (Die Turbopumpe musste wegen der mechanischen Vibrationen ausgeschaltet sein.) Wie bereits oben und unter Kapitel 4.1.1.3 beschrieben, stellte sich heraus, dass durch die IZ-Pumpe starke Artefakte erzeugt wurden, wenn diese während eines CO-Dosierungsexperiments größere Mengen CO pumpen musste. Es ergab sich dann eine rapide Bedeckung der Oberfläche mit relativ großen Mengen unbekannter Kohlenstoff-Spezies. STM-Untersuchungen wurden daher so durchgeführt, dass die Probe zunächst bei 200 °C in einem CO-Partialdruck von $6.7 \cdot 10^{-7}$ – $6.7 \cdot 10^{-6}$ mbar bei ausgeschalteter IZ-Pumpe gehalten wurde. Anschließend wurde die Kammer wieder evakuiert und die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden unter normalen Bedingungen im UHV (bei laufender IZ-Pumpe) und bei Raumtemperatur STM-Daten aufgenommen, um aus etwaigen Veränderungen im Vergleich mit der unbehandelten Oberfläche Rückschlüsse auf vorangegangene CO-Dissoziationseignisse zu ziehen. Zusätzlich (vor den STM-Messungen) durchgeführte AES-Messungen ergaben erneut einen Kohlenstoffzuwachs nahe der Nachweisgrenze nach den Dosierungen. Spektroskopisch zeigte sich dabei keine klare Abhängigkeit von der Menge an dosiertem CO.

In *ex situ*-STM-Messungen offenbarten sich jedoch augenscheinliche Unterschiede zur sauberen Co(0001)-Oberfläche (Abbildung 62). Bereits nach 1500 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar und 200 °C [Abbildung 62 (a)] zeigten sich neue Strukturmerkmale, vor allem an Stufenkanten. Im Bild zu sehen sind markante unregelmäßig geformte Dreiecke auf der oberen Terrasse, deren Seiten entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet waren, und welche mit einer Seite an der Stufenkante verliefen [angezeigt durch einen schwarzen Pfeil in Abbildung 62 (a)]. Im Inneren zeigten die Dreiecke eine ungeordnete Strukturierung, die sich deutlich von der umliegenden freien Terrassen unterschied. Manche dieser Dreiecke schienen zu größeren Strukturen verwachsen, sodass die Dreiecksform nicht erhalten blieb [Abbildung 62 (a)]. Nach 1800 L in $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar bei 200 °C ergab sich ein ähnliches Bild [Abbildung 62 (b)]. Hier waren keine Dreiecke mehr zu sehen, dafür waren nun auch auf den Terrassen große Bereiche sichtbar, welche die gleiche Strukturierung wie die Dreiecke aufzeigten. Erneut war auch hier eine gewisse Strukturierung entlang der Stufenkanten sichtbar. Nach 17 000 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 200 °C wurden noch stärkere Veränderungen der Oberfläche beobachtet [Abbildung 62 (c) und (d)]. Die Stufenkanten erschienen deutlich zackig und ausgefranst [beispielhaft markiert durch einen schwarzen Pfeil in Abbildung 62 (c)]. Erneut erschienen strukturierte Bereiche an Stufenkanten und auf Terrassen. Die gesamte restliche Fläche war mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von CO bedeckt [hexagonal angeordnete Punkte in der Fouriertransformierten in Abbildung 62 (d)], welche nach dem Abkühlen aus dem Restgas adsorbiert war.

Die beschriebenen Unterschiede zur sauberen Oberfläche, beziehungsweise zur Oberfläche nach Raumtemperatur CO-Dosierung, deuten auf eine CO-Dissoziation während der Hochtemperatur-CO-Behandlung hin. Die Effekte an Stufenkanten passen zu der erwarteten, energetisch herabgesetzten Aktivierung der Dissoziation an unterkoordinierten Co-Atomen.^[26] Dass auch auf den Terrassen Veränderungen beobachtet wurden, steht nicht zwangsweise im Widerspruch dazu. Der weiße Pfeil in Abbildung 62 (a) zeigt auf eine Stelle, an der solch eine Terrassenstrukturierung an einer Domänengrenze eines Stapelfehlers befindlich war. An diesen Domänengrenzen müssen sich notwendigerweise Co-Atome mit einer anderen Koordination als auf der glatten Terrasse befinden. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass ähnliche Effekte in geringerem Maße auch in Experimenten ohne exzessive CO-Dosierung bei erhöhter Temperatur auftraten. Eine zumindest ähnliche Strukturierung an Stufenkanten wurde zum Beispiel auch bei CO-Dosierung bei Raumtemperatur [schwarze Pfeile in Abbildung 57 (a) und (e)] beobachtet. Auch wurden durchaus ähnliche Strukturierungen auf den Terrassen an Domänengrenzen von Stapelfehlern beobachtet [Abbildung 56 (c)]. Zwar sind die Effekte in diesen Experimenten weniger stark ausgeprägt, und es ist nicht auszuschließen, dass CO-Dissoziation an hochaktiven Defektstellen bereits bei sehr geringen CO-Dosierungen stattfand und es sich folglich bei diesen Beobachtungen immer um Produkte der CO-Dissoziation handelte. Diese fand dann entweder tatsächlich bereits bei Raumtemperatur statt oder im Präparationsprozess

beim thermischen Ausheilen der Probe als Folge von CO-Adsorption aus dem Restgas. In Summe erlaubt die Vielzahl der bereits genannten experimentellen Unwägbarkeiten jedoch erneut keine eindeutige Zuordnung der beobachteten Phänomene.

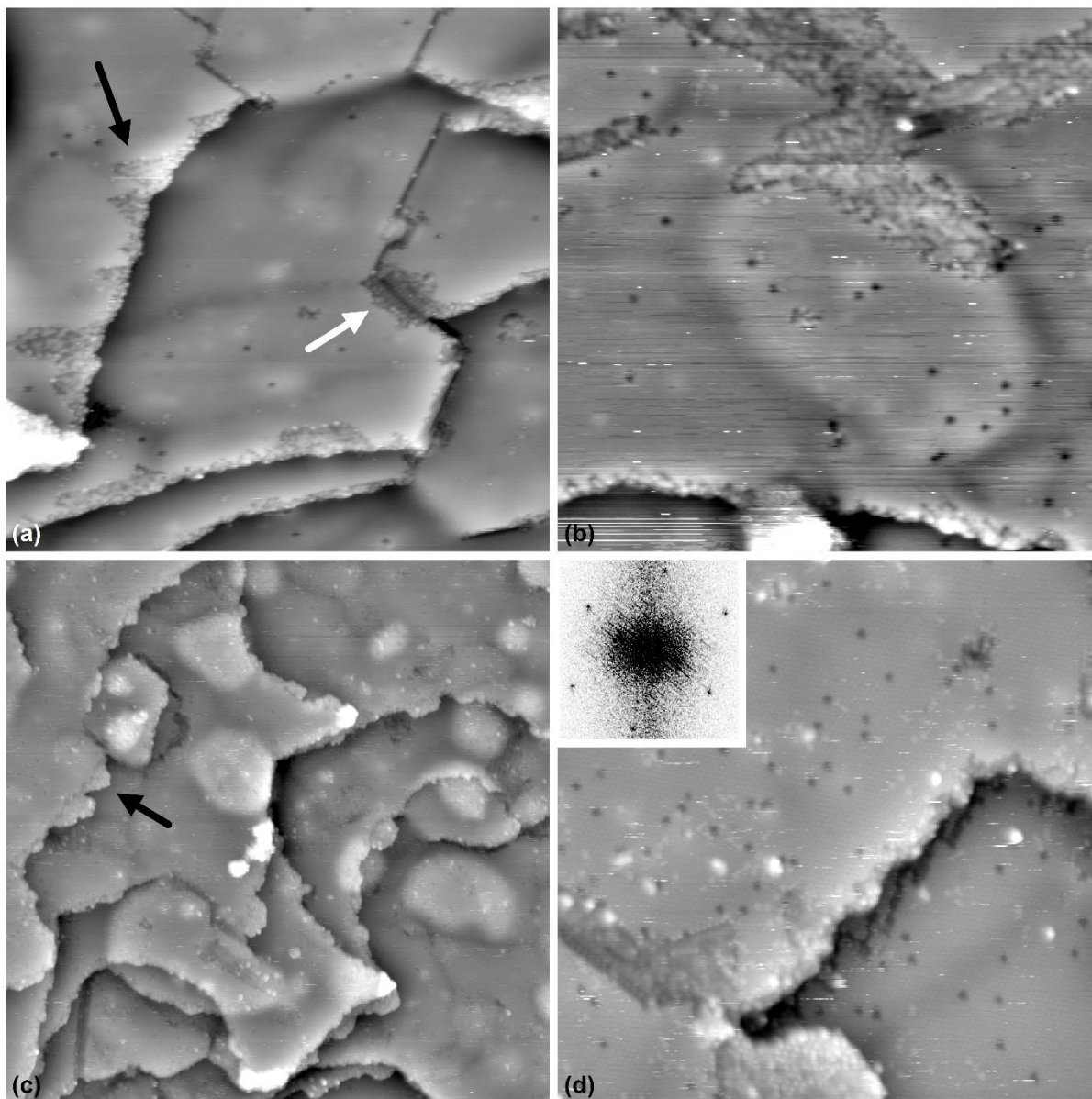


Abbildung 62: STM-Aufnahmen (gefiltet) bei Raumtemperatur im UHV nach CO-Dosierung bei 200 °C. (a) 1500 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$). (b) 1800 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-7}$ mbar ($470 \text{ \AA} \times 470 \text{ \AA}$, $I_t = 3 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$). (c) 17000 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-6}$ mbar ($1900 \text{ \AA} \times 1900 \text{ \AA}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = +0.3 \text{ V}$). (d) 17000 L bei $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-6}$ mbar ($450 \text{ \AA} \times 450 \text{ \AA}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $U_t = +0.1 \text{ V}$).

Einen zusätzlichen experimentellen Ansatzpunkt liefert die Idee einer H-assistierten CO-Dissoziation, die eine wesentliche Rolle bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen in der Fischer-Tropsch-Synthese spielt.^[26] Die Idee beruht darauf, dass zunächst H-Atome an die CO-Moleküle addiert werden. Auf der Basalfläche ist die Dissoziation dieser partiell hydrierten

Moleküle gegenüber der direkten CO-Dissoziation kinetisch bevorzugt.^[255] In diesem Fall könnte die Dissoziation durch die Verfügbarkeit von atomarem Wasserstoff auf der Fläche limitiert sein, nicht etwa (allein) durch die Menge an dosiertem CO.^[22] Um dies zu testen, wurden H₂ und CO bei erhöhten Temperaturen codosiert, um im Anschluss etwaige Dissoziationsprodukte mittels AES nachzuweisen. An der Tieftemperatur-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.1) ergab sich hierbei, dass bereits bei ausschließlicher Dosierung von H₂ geringe Mengen Kohlenstoff auf die Fläche gebracht wurden. Im Falle einer Codosierung war der Effekt ähnlich, die Experimente waren daher nicht zielführend. Als mögliche Ursache sind Kohlenstoff-haltige Verunreinigungen im H₂ zu nennen. Auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der Reaktion von H₂ mit Kohlenstoff an den Kammerwänden, am Manipulatorfilament oder in der (ausgeschalteten) IZ-Pumpe ist möglich.

Es wurden analoge Experimente an der Video-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.2) durchgeführt in der Hoffnung, dass die unbekannte Kohlenstoffquelle an dieser Apparatur nicht vorliege. Generell war auch hier ein wenn auch geringerer Einfluss der IZ-Pumpe auf die Menge an Oberflächen-Kohlenstoff zu beobachten. Daher wurden wieder alle Experimente bei ausgeschalteter IZ-Pumpe durchgeführt. Trotzdem wurden erneut geringe Mengen Kohlenstoff durch ausschließliche H₂-Behandlung bei erhöhter Temperatur auf die Probe gebracht. Aufgrund der indirekten Temperaturmessung an dieser Apparatur musste die tatsächliche Proben temperatur abgeschätzt werden. (Bei den niedrigen Temperaturen ist eine Messung der Proben temperatur mit dem IR-Pyrometer nicht möglich.) Für das Experiment wurde eine am Thermoelement angezeigte Temperatur von 190°C eingestellt. Die tatsächliche Temperatur wurde nach Erfahrungswert auf etwa 210 °C abgeschätzt. Nach einer Stunde bei $p(\text{H}_2) = 2.7 \cdot 10^{-6}$ mbar bei dieser Temperatur zeigte AES weniger als 6 %ML Kohlenstoff auf der Oberfläche an, was in etwa der Nachweisgrenze entspricht. Nach einer weiteren Stunde bei $p(\text{H}_2) = 2.7 \cdot 10^{-6}$ mbar und $p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-8}$ mbar wurden 14 %ML gemessen. Dieser leichte überproportionale Anstieg durch das CO bezüglich der reinen H₂-Dosierung liegt im Bereich dessen, was auch in den Experimenten mit reinem CO gemessen wurde. Nach einer weiteren Stunde in reiner H₂-Atmosphäre [$p(\text{H}_2) = 5.3 \cdot 10^{-6}$ mbar] erhöhte sich die Menge Kohlenstoff auf 27 %ML. Diese Mengen zeigen, dass unter diesen Bedingungen zumindest eine stark erhöhte CO-Dissoziationsrate durch die Anwesenheit von H₂ nicht gegeben ist.

Im STM wurde trotzdem auf spektroskopisch nicht zugängliche Effekte geprüft. Dazu wurde die saubere Oberfläche zunächst bei etwa 210 °C für eine Stunde mit einem Gasgemisch aus CO [$p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-8}$ mbar] und H₂ [$p(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar] behandelt. Im AES wurden 13 %ML Kohlenstoff ermittelt. Anschließend wurde die Probenoberfläche bei Raumtemperatur im STM untersucht (Abbildung 63). Im STM konnten keinerlei Änderungen im Vergleich zur frisch präparierten Oberfläche festgestellt werden. Rückschlüsse auf H-assistierte CO-Dissoziation können somit nicht gezogen werden. Die im STM sauber erscheinende Oberfläche spräche

eher für einen „*clean-off*“ mit H_2 , etwa unter Bildung von Methan zusammen mit dem Oberflächenkohlenstoff der CO-Dissoziation.

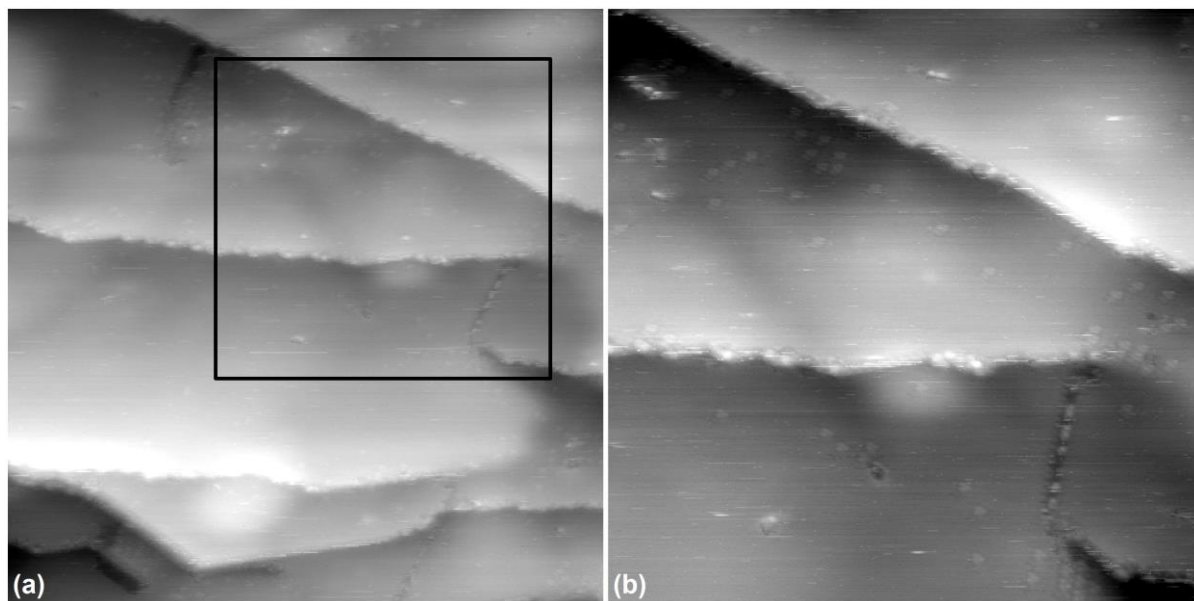


Abbildung 63: Raumtemperatur-STM-Aufnahmen ($I_t = 0.3 \text{ nA}$, $U_t = -0.3 \text{ V}$) von Co(0001) nach 1 h in CO [$p(\text{CO}) = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$] und H_2 [$p(H_2) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$] bei 210°C . (a) Übersichtsbild ($470 \text{ \AA} \times 470 \text{ \AA}$). (b) Vergrößerter Bereich aus (a) ($300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$).

Die beschriebenen Experimente machen die mannigfaltigen Schwierigkeiten offenbar, welche sich bei dem Versuch auftaten, bei den typischen in UHV-Experimenten einstellbaren Drücken Informationen über die CO-Dissoziation auf Co(0001) zu erhalten. Das Hauptproblem bestand darin, dass sehr kleine Effekte beobachtet werden sollten, die daher nur bei sehr hohen Dosierungen auftreten und dies auf einer Oberfläche, welche eine sehr hohe Aktivität gegenüber Verunreinigungen aus dem Restgas aufweist. Dies führte zu einer Problematik, wie sie in klassischen Experimenten der Oberflächenphysik unbekannt ist. Üblicherweise genügen geringe Dosierungen von wenigen Langmuir, um Adsorptions- und Dissoziationseffekte beobachten zu können. Der Einfluss von Verunreinigungen mit einer geringen relativen Konzentration spielt dann keine Rolle.

Um demnach Erkenntnisse über eine mögliche CO-Dissoziation auf Co(0001) zu erhalten, wurde daher ein vollkommen neuer Ansatz verfolgt. Der gewählte Weg mag zunächst widersprüchlich erscheinen: Der CO-Partialdruck wurde um viele Größenordnungen erhöht [$p(\text{CO}) = 0.25 \text{ mbar}$]. Verunreinigungen im CO skalieren hierbei selbstverständlich mit. Der hohe Haftkoeffizient und die hohe Adsorptionsenergie von CO auf Co(0001) könnten jedoch bei hohem CO-Druck dazu führen, dass die Verunreinigungen stets durch adsorbiertes CO von der Oberfläche abgeschirmt werden.^[70] Des Weiteren ist es zu erwarten, dass bei erhöhten

Temperaturen, welche zur Überbrückung der (unbekannten) Aktivierungsbarriere für die CO-Dissoziation nötig sind, nur bei stark erhöhten Drücken ein ausreichender Bedeckungsgrad der Oberfläche mit CO erreicht wird, um bei einer geringen (unbekannten) Reaktionswahrscheinlichkeit eine experimentell signifikante Dissoziationsrate zu erhalten. Der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von CO-Partialdruck und Proben temperatur lässt sich mit Hilfe der Langmuir-Isotherme abschätzen:

Für die Adsorptionsrate gilt:

$$\frac{d\theta}{dt} = Z_W \cdot A_{Ad} \cdot S(\theta) \quad (\text{Gleichung 21}).$$

A_{Ad} ist die Fläche eines Adsorptionsplatzes. $S(\theta)$ ist der Haftkoeffizient in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades θ . Z_W ist die Auftreffrate, für die man aus der kinetischen Gastheorie erhält:

$$Z_W = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\text{Gleichung 22}).$$

p ist der Partialdruck des Gases, m die Masse eines Gasmoleküls (für CO $4.65 \cdot 10^{-26}$ kg), k die Boltzmann-Konstante und T die Gastemperatur (hier 293.15 K). Bei nicht dissoziativer, molekularer Adsorption gilt bei idealer Langmuiradsorption:

$$S(\theta) = S_0 \cdot (1 - \theta) \quad (\text{Gleichung 23}).$$

S_0 ist der Anfangshaftkoeffizient. Fasst man die konstanten Größen in der Adsorptionskonstanten k_{ad} zusammen:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad} \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad (\text{Gleichung 24}),$$

folgt:

$$k_{ad} = \frac{S_0 \cdot A_{Ad}}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\text{Gleichung 25}).$$

Für die Desorptionsrate gilt bei Desorption erster Ordnung ($m = 1$):

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \cdot \theta^m = -k_{des} \cdot \theta \quad (\text{Gleichung 26}).$$

Mit der Arrheniusgleichung gilt für die Desorptionskonstante k_{des} :

$$k_{\text{des}} = \nu_{\text{des}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{des}}}{kT_p}} \quad (\text{Gleichung 27}).$$

Bei molekularer Adsorption ist die Desorptionsenergie E_{des} normalerweise gleich der Adsorptionsenergie E_{ad} (115 kJ/mol)^[80]. T_p ist die Temperatur der Probenoberfläche. Der präexponentielle Faktor ν_{des} ergibt sich nach Kinetik erster Ordnung zu:^[256]

$$\nu_{\text{des}} = \frac{kT_p}{h} \quad (\text{Gleichung 28}).$$

Im Gleichgewicht heben sich Adsorption und Desorption gerade auf:

$$k_{\text{ad}} \cdot p \cdot (1 - \theta) - k_{\text{des}} \cdot \theta = 0 \quad (\text{Gleichung 29}),$$

$$\theta = \frac{\frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{des}}} \cdot p}{1 + \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{des}}} \cdot p} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (\text{Gleichung 30}).$$

Man erhält aus dieser Abschätzung mit $A_{\text{Ad}} = 5.41 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [die Fläche der Co(0001)-Einheitszelle] und $S_0 \approx 1$ bei $T_p = 220 \text{ °C}$ für $p(\text{CO}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ eine CO-Bedeckung der Oberfläche von 1 % und für $p(\text{CO}) = 0.1 \text{ mbar}$ eine Bedeckung von 99 %. Auf das Ergebnis der Rechnung hat natürlich die gewählte Adsorptionsenergie großen Einfluss. Hier streuen die Literaturwerte stark (103 – 128 kJ/mol)^[70, 75, 80]. Zudem ist die Adsorptionsenergie eine Funktion der Bedeckung.^[80] Wegen der bei hohen Bedeckungsgraden einsetzenden Repulsion zwischen den CO-Molekülen nimmt die Adsorptionsenergie stark ab. Ein Bedeckungsgrad von 99 % wird daher real sicherlich nicht erreicht. Nichtsdestoweniger kann man bei Drücken im mbar-Bereich eine vollständig CO-bedeckte Oberfläche erwarten. Unter diesen Bedingungen wurden die folgenden Experimente durchgeführt.

Für die Experimente bei erhöhtem CO-Druck wurde die Probenoberfläche zunächst bei Raumtemperatur in 0.25 mbar CO im Hochdruck-STM (Kapitel 2.2.3) untersucht. Abbildung 64 (a) zeigt ein Übersichtsbild der Probenoberfläche. An der Gitterkonstante, die aus der Fouriertransformierten des Übersichtsbildes bestimmt wurde, erkennt man, dass die Oberfläche mit der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur von molekular adsorbiertem CO bedeckt war [Abbildung 64 (b)]. In der Detailaufnahme ist die vollständige Bedeckung der Oberfläche zu sehen [Abbildung 64 (c)]. Diese Beobachtung widerspricht Ausführungen in der Literatur, wonach anhand einer kontinuierlichen Verschiebung im IR-Schwingungssignal bis zu einem CO-Druck von 1 mbar eine zunehmende Kompression und Rotation der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur postuliert wurde.^[132] In den nachfolgenden Untersuchungen durch B. Böller im Arbeitskreis Wintterlin, wurde die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur gar noch bei Drücken von 0.01 mbar

beobachtet.^[248] Es wurde keine Mobilität der Stufenkanten festgestellt. Topographisch entsprach die Oberfläche der frisch-präparierten Oberfläche im UHV (Abbildung 26).

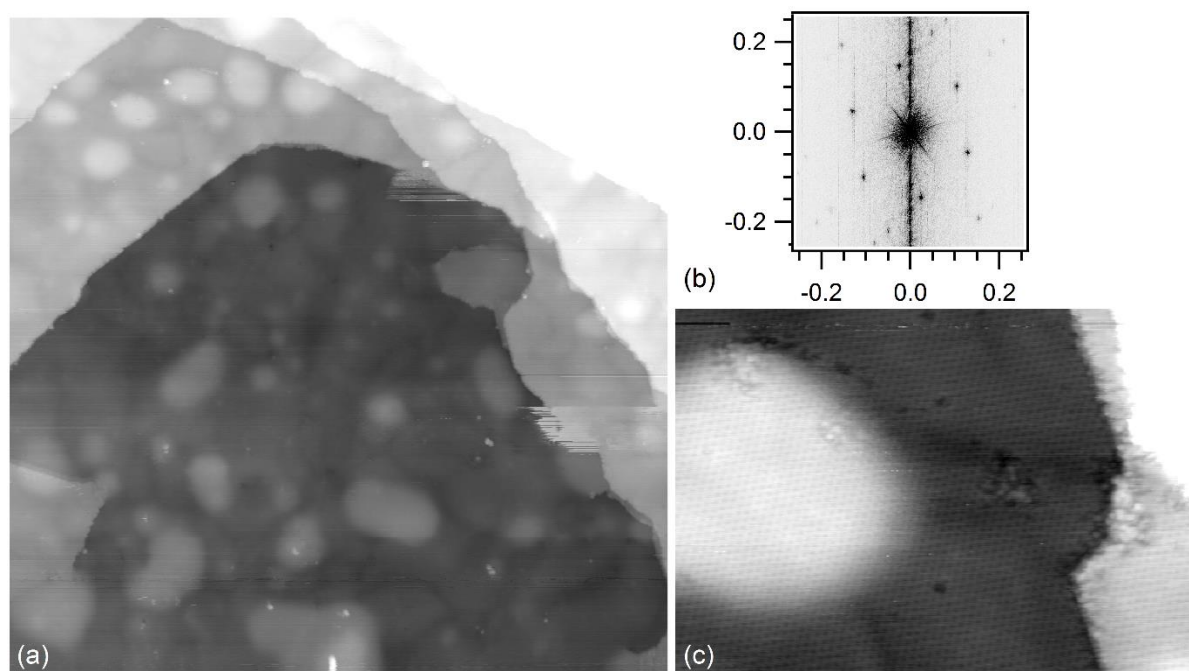


Abbildung 64: STM-Aufnahmen von Co(0001) in 0.25 mbar CO bei Raumtemperatur ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V). (a) Übersichtsbild (2000 Å x 2000 Å). (b) Fouriertransformierte von (a) mit Reflexpositionen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ($k/2\pi$ [Å⁻¹]). (c) Detailaufnahme mit vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (350 Å x 500 Å).

Im Falle einer unrekonstruierten, metallischen Oberfläche unter diesen Bedingungen sollte sich nach dem Evakuieren im UHV durch partielle Desorption von CO die dann stabile $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ausbilden. Dies wurde in einem zusätzlichen Experiment verifiziert. Die Probe wurde zunächst für 2 min in 0.257 mbar CO bei Raumtemperatur gehalten. Anschließend wurde evakuiert, die Probe wurde in die Präparationskammer transferiert, und ein XP-Spektrum wurde aufgenommen [Abbildung 65 (1) und Tabelle 10 (1)]. Die Probe war zur Sättigung mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bedeckt, ersichtlich im Vergleich mit dem C 1s-Peak bei 285.9 eV einer Probe, welche im UHV mit 11 L CO bei Raumtemperatur behandelt wurde [Abbildung 65 (3) und Tabelle 10 (3)]. In beiden Fällen konnten durch Heizen auf 220 °C CO nahezu vollständig thermisch entfernt werden [Abbildung 65 (2) und (4) mit Tabelle 10 (2) und (4)], man erhielt die unbedeckte, saubere Oberfläche. Dies bedeutet, dass, wie zu erwarten, keine CO-Dissoziation in 0.257 mbar CO bei Raumtemperatur stattfand, aber auch, dass trotz der hohen Drücke mögliche Kohlenstoff-Verunreinigungen im CO-Gas keine wesentliche Rolle spielten.

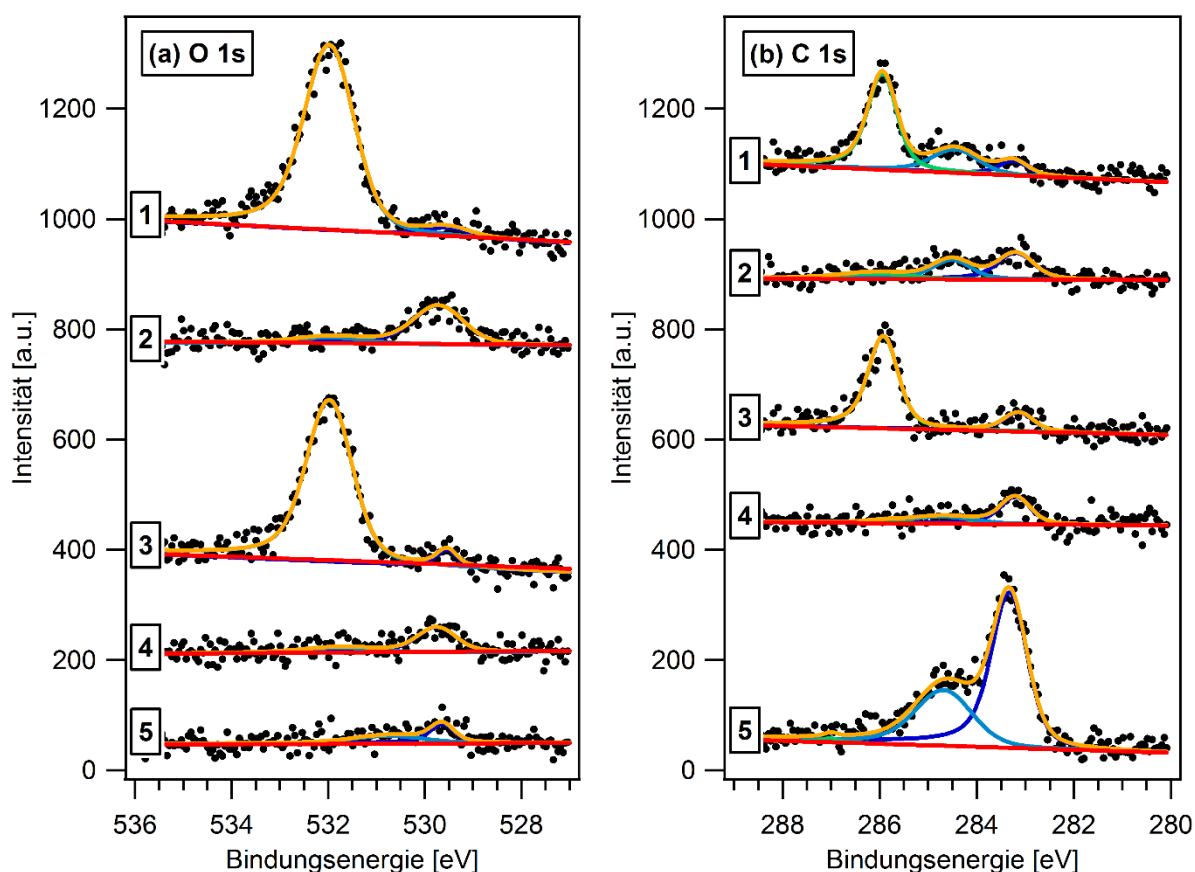


Abbildung 65: XP-Spektren mit Anpassungsfunktion der (a) O 1s- und (b) C 1s-Region auf Co(0001) nach unterschiedlichen CO-Behandlungen analog Tabelle 10. 1: nach 0.257 mbar bei Raumtemperatur ($t = 2$ min). 2: nach Heizen auf 220 °C nach „1“. 3: nach 11 L CO (UHV) bei Raumtemperatur. 4: nach Heizen auf 220 °C nach „3“. 5: nach 0.2354 mbar CO bei 220 °C ($t = 5$ h).

Tabelle 10: Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse der O 1s- und C 1s-Region von Co(0001) nach verschiedenen Behandlungen mit CO.

	O 1s		C 1s	
	BE [eV]	Θ [%ML]	BE [eV]	Θ [%ML]
1: nach 0.257 mbar bei Raumtemperatur ($t = 2$ min)	529.5	-	283.2	3.7
	531.95	24.2	284.4	8.7
	-	-	285.9	24.3
2: nach Heizen auf 220 °C nach „1“	529.7	5.4	283.2	8.3
	-	-	284.5	6.4
3: nach 11 L CO (UHV) bei Raumtemperatur	529.5	1.1	283.1	4.9
	531.95	19.1	285.9	23.3
4: nach Heizen auf 220 °C nach „3“	529.7	2.8	283.2	7.6
	-	-	284.7	3.5
5: nach 0.2354 mbar CO bei 220 °C ($t = 5$ h)	529.6	1.6	283.3	52.8
	-	-	284.7	27.7

In einem weiteren Experiment wurde die Probe in 0.2354 mbar CO auf eine Temperatur von 220 °C erhitzt. Im STM zeigte sich nun eine nahezu vollständige Bedeckung der Oberfläche mit der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur [Abbildung 66 (a)]. Es wurden beide von der Symmetrie her möglichen Orientierungen ($\pm 19.1^\circ$) dieser Struktur gemessen [Abbildung 66 (e)]. In der Detailaufnahme [Abbildung 66 (b)] sieht man drei Strukturmerkmale pro Einheitszelle, die in Form eines Dreiecks angeordnet sind. Da eine Rotation dieser Dreiecke um 60° (bei gleicher Richtung der Überstruktur) auf benachbarten Terrassen zu sehen ist [Abbildung 66 (a)], handelt es sich dabei nicht um ein Artefakt der Tunnelspitze sondern um ein echtes Strukturmerkmal, das durch die Nichtäquivalenz der A- und B-Lage auf benachbarten Terrassen verursacht wird. Nimmt man an, die Strukturmerkmale innerhalb einer Einheitszelle zeigen einzelne CO-Moleküle, lässt sich ein Bedeckungsgrad von $3/7$ ML, wie er in der jüngeren Literatur vorgeschlagen wird, für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur bestätigen.^[74, 75, 80] Diese Beobachtungen zeigen, dass unter diesen Bedingungen der Großteil der CO-Moleküle undissoziiert vorlag.

Betrachtet man jedoch das resultierende Strukturmodell [die weißen Kreise in Abbildung 66 (b) markieren die anhand der Abbildung im STM vermuteten relativen Positionen der CO-Moleküle], so ist zu erkennen, dass die CO-Moleküle keine äquidistante hexagonale Anordnung bildeten, wie sie in der Literatur für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur vorgeschlagen wurde [Abbildung 55 (b)]. Stattdessen bildeten sich Dreiecke, innerhalb welcher der CO-CO-Abstand lediglich etwa 3 Å betrug. Zwischen den Dreiecken war der Abstand etwa 1 Å größer. Die hexagonale Subzelle des Literaturmodells, auf die qualitativ aus den Intensitäten des LEED-Beugungsbildes geschlossen wurde, ist jedoch ein sehr wahrscheinliches Strukturmotiv. Wurden also in den Messungen der vorliegenden Arbeit [Abbildung 66 (b)] tatsächlich einzelne CO-Moleküle aufgelöst, so lässt sich vermuten, dass es sich um eine andere $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur als die bekannte handelte. Das ist möglich, da sich die experimentellen Bedingungen drastisch unterscheiden. Statt einer im UHV bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen intermediär stabilen Phase wie in der Literatur wurde hier bei 220 °C in 0.2354 mbar CO gemessen. Zu denken ist dabei an die Bildung von Cobalt-Sub-Carbonylen. Die drei CO-Moleküle eines Dreiecks bänden dann an ein einzelnes Co-Atom unter Bildung eines Sub-Carbonyl-Komplexes. In der Literatur wurden Ni-Sub-Carbonyle als Ursache des Sinterns eines Ni-basierten Methanisierungskatalysators berichtet.^[257] Auch im Zusammenhang mit Restrukturierungsphänomenen auf Co(0001) während der Fischer-Tropsch-Reaktion wurde die Bildung von Sub-Carbonylen vorgeschlagen.^[131]

Neben der geordneten Struktur sind in Abbildung 66 (a) weitere Merkmale zu erkennen. Diese könnten tatsächlich auf CO-Dissoziationsereignisse hindeuten. Vor allem an den Stufenkanten zeigten sich Defekte, welche als Teilchen mit einer Höhe von 1 – 2 Å dargestellt wurden [Abbildung 66 (d)]. Vermehrt an diesen Defekten, Stufenkanten und Domänengrenzen waren

zudem aus feinen, dunklen Linien zusammengesetzte, gleichseitige Dreiecke unterschiedlicher Größe zu erkennen, innerhalb welcher die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur nicht vorhanden war. Die Seiten der Dreiecke verliefen dabei immer kollinear zu den $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Substratrichtungen. Die Vorzugsorientierung der Dreiecke (Spitze nach oben, oder Spitze nach unten) wechselte von Terrasse A zu B [schwarzer und weißer Pfeil in Abbildung 66 (a)], was wiederum auf den Wechsel zwischen A- und B-Lage auf benachbarten Terrassen zurückzuführen ist. Zu einem späteren Zeitpunkt waren die Dreiecke mitunter zu hexagonalen Anordnungen kondensiert [Abbildung 66 (e), Bildbereich oben rechts]. Während die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur auf den Flächen außerhalb der Dreiecksbereiche erhalten blieb, schien die Zahl der Defekte und der kondensierten Dreiecke mit der Zeit zuzunehmen. Zusätzlich wurden nach langer Reaktionszeit Auswucherungen an den Stufenkanten beobachtet [schwarzer Pfeil in Abbildung 66 (f)]. Ähnliche Auswüchse wurden bereits im *ex situ*-STM-Experiment nach UHV-CO-Dosierung bei $6.7 \cdot 10^{-6}$ mbar beobachtet [Abbildung 62 (a)]. Der nach CO-Dissoziation atomar adsorbierte Sauerstoff kann durch CO unter Bildung von CO_2 entfernt werden.^[87] Zurück bleibt Kohlenstoff, der sich mit fortschreitender Reaktionsdauer auf der Oberfläche anreichert. Bei den beobachteten Teilchen auf der Oberfläche kann es sich folglich um Kohlenstoffatome oder -Cluster aus der CO-Dissoziation gehandelt haben. Die Auswüchse an den Stufenkanten könnten daher C-Anlagerungen gewesen sein. Alternativ ist es denkbar, dass bei hoher Temperatur mobile Cobaltatome von Oberflächenkohlenstoff an den Stufenkanten gebunden werden. Es muss jedoch erwähnt werden, dass auch im UHV-Experiment im reinen Restgas ohne CO-Dosierung bei einer Temperatur von 220 °C nicht unähnliche Effekte erschienen (Abbildung 29). In diesen Fällen war allerdings auch die eingeschaltete IZ-Pumpe eine mögliche Kohlenstoffquelle.

Die STM-Kammer wurde nach dem Hochdruck-CO-Experiment bei konstanter Proben temperatur evakuiert, die Probe wurde in die Präparationskammer transferiert, schnell erneut auf 220 °C geheizt, und eine XPS-Messung wurde durchgeführt. Es wurden nun große Mengen Kohlenstoff bei C 1s-Bindungsenergien von 283.3 eV (53 %ML) und 284.7 eV (28 %ML) [Abbildung 65 (5) und Tabelle 10 (5)] gemessen. Der Vergleich mit den Literaturdaten (vergleiche Tabelle A-4 in Anhang 2) ermöglicht eine Zuordnung zu atomarem beziehungsweise carbidischem C oder C_{1-2}H_x -Kohlenwasserstoffen für den Peak bei 283.3 eV.^[118, 134] Der Peak bei 284.7 eV passt vor allem zu graphitischem Kohlenstoff oder mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen.^[44, 118, 120, 121] Zur Erinnerung: die nach den UHV-STM-Experimenten nachgewiesenen Mengen an Kohlenstoff waren deutlich geringer. Dass die CO-Peaks nicht gefunden wurden, liegt an der Messtemperatur von 220 °C, bei der das CO im UHV vollständig desorbiert ist. Alle Experimente haben gemein, dass keine oder sehr geringe Mengen Sauerstoff nachgewiesen wurden, ein Umstand, der, wie bereits erwähnt, im Falle einer vorangegangenen CO-Dissoziation durch Reaktion des Oberflächensauerstoffs mit CO unter Bildung von CO_2 zu erklären ist.^[87, 258] LEED nach dem Transfer zeigte eine diffuse (1x1)-Symmetrie ohne zusätzliche Reflexe.

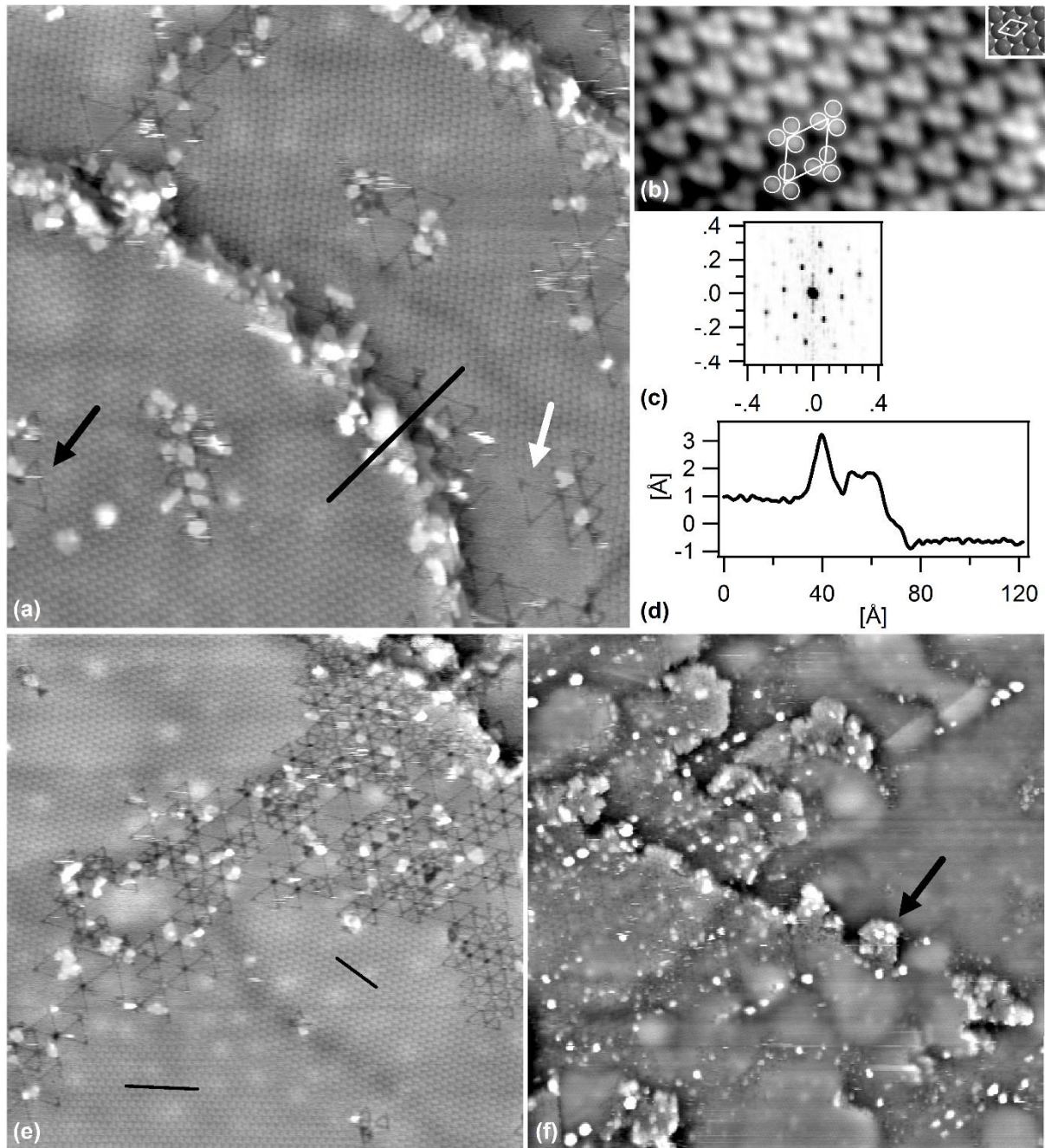


Abbildung 66: STM von Co(0001) in 0.2354 mbar CO bei 220 °C (gefiltert) aufgenommen an unterschiedlichen Stellen und nach unterschiedlichen Expositionszeiten. (a) Nach 3 h 10 min (400 Å x 400 Å, $I_t = 7$ nA, $U_t = +1.5$ V) mit unterschiedlich orientierten Dreiecken (schwarzer und weißer Pfeil) in Abhängigkeit von Terrasse A oder B. (b) Detailaufnahme der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur (30 Å x 60 Å, $I_t = 7$ nA, $U_t = +1.5$ V) mit hervorgehobener Einheitszelle (weiß) und schematischer Darstellung der Orientierung und Größe relativ zum Substrat (oben rechts). (c) Fouriertransformierte des Bilds in (a). (d) Höhenprofil der schwarzen Linie aus (a). (e) Aufnahme nach 3 h 30 min mit unterschiedlich orientierten Domänen der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur auf einer Terrasse (angedeutet durch schwarze Linien) (400 Å x 400 Å, $I_t = 7$ nA, $U_t = +1.5$ V). (f) Aufnahme mit deutlichen Auswüchsen an den Stufenkanten (schwarzer Pfeil) zu einem späten Zeitpunkt im Experiment nach 4 h 10 min (900 Å x 900 Å, $I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V).

Nach dem Experiment bei 0.2354 mbar CO bei 220 °C ($t = 5$ h) und Evakuieren wurde die Probe zusätzlich mit dem STM im UHV untersucht. Die Daten (Abbildung 67) zeigen im Wesentlichen eine Oberflächentopographie, wie sie zu Ende des *in situ*-Experiments beobachtet wurde [Abbildung 66 (f)], das heißt stark aufgeraute Stufenkanten und eine Bedeckung der Terrassen mit Partikeln. Im Vergleich zum *in situ*-Experiment bei 0.2354 mbar CO und 220 °C war die Erscheinung der Oberfläche somit weitgehend erhalten geblieben. Dies spricht dafür, dass die im *ex situ*-XPS gemessenen Kohlenstoffsignale im Wesentlichen den Strukturen, die im STM unter *in situ*-Bedingungen beobachtet wurden, zugeordnet werden können und keine während des Transfers gebildeten Artefakte darstellen.

Trotzdem wurden einige zusätzliche Merkmale beobachtet, welche im *in situ*-Experiment nicht zu sehen waren. Zum einen erschienen viele kleinere Inseln auf den Terrassen, deren Höhe der Höhe einer atomaren Stufe entsprach (2 Å). Zum anderen wurden vor allem auf Sputterblasen Streifen mit einem Abstand von 15.6 Å zueinander gemessen [Abbildung 67 (b)], welche dem Oberflächencarbid Co_2C zuzuordnen sind (Kapitel 4.1.1.3). Die Carbid-Bereiche waren vermutlich bereits im *in situ*-STM-Experiment vorhanden und wurden dort schlicht nicht gefunden. In der vorliegenden Arbeit nachfolgenden Untersuchungen wurde die Bildung des Carbids auch bei 220 °C in 0.25 mbar CO im STM beobachtet.^[248] Die Inseln mit monoatomarer Stufenhöhe hingegen waren vermutlich erst beim Abkühlen der Probe entstanden. Wahrscheinlich bestanden diese Inseln aus Cobaltatomen, welche im *in situ*-Experiment aufgrund von Rekonstruktionen der Oberfläche aus der dicht-gepackten Anordnung auf den Terrassen entfernt wurden. Beim Abkühlen lagerten sich die zunächst mobilen Atome dann unter Bildung von Inseln zusammen.

Zusammengenommen deuten die Ergebnisse, das erhöhte Kohlenstoffsignal im XPS, die Bildung der Dreiecke (bei denen es sich vielleicht um eine C-induzierte Rekonstruktion handelt)^[248], die Abscheidung von Strukturen auf den Terrassen und an den Stufen (die mit Kohlenstoff verbunden sein können) und schließlich die Bildung des Oberflächencarbids, stark darauf hin, dass tatsächlich CO-Dissoziation bei 0.2354 mbar CO und 220 °C *in situ* mit dem STM beobachtet wurde. Zu vermuten ist ein starker Einfluss von Stufenkanten und Defekten. Dort wurden vermehrt Partikel und Materialumlagerungen beobachtet. Dies deckt sich mit vorangegangenen experimentellen Erkenntnissen zum Beispiel aus IR-spektroskopischen Untersuchungen.^[132] Auch Ergebnisse aus quantenchemischen Rechnungen sagen eine deutliche energetische Herabsenkung der Dissoziationsbarriere an Stufen und Defekten im Vergleich mit den Adsorptionsplätzen auf Terrassen vorher.^[26]

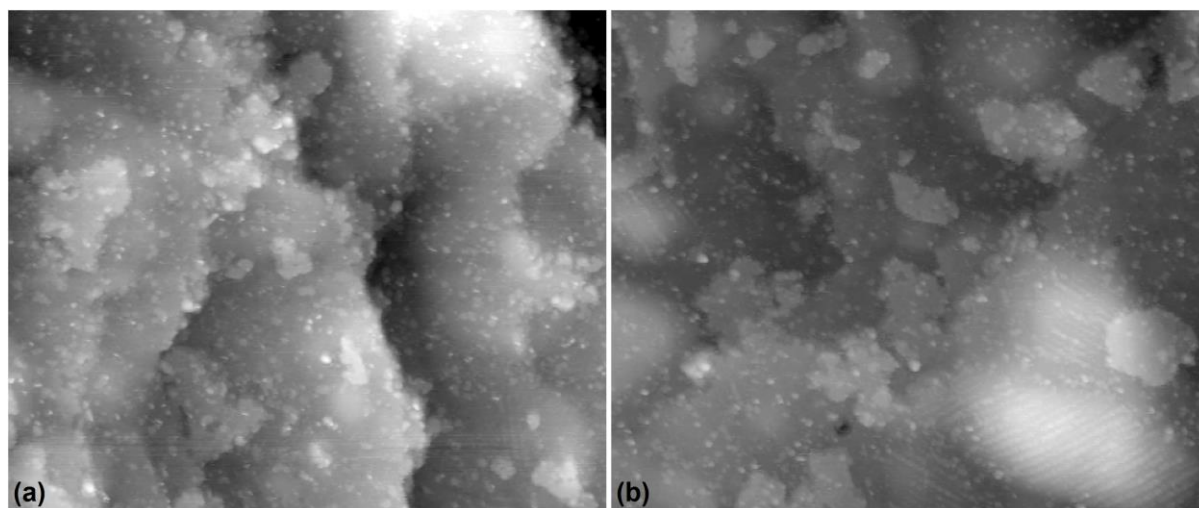
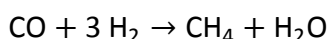


Abbildung 67: *Ex situ*-STM bei Raumtemperatur und UHV von Co(0001) nach Behandlung in 0.2354 mbar CO bei 220 °C [(a) und (b) 840 Å x 1000 Å, $I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V]. Auf Sputterblasen im unteren rechten Bereich von (b) sind Streifen der Carbidstruktur (Abstand 15.6 Å) zu erkennen.

Die durchgeführten Untersuchungen zur CO-Adsorption auf Co(0001) liefern vor allem neue mikroskopische Einblicke in das System und dies in einem weiten Temperatur- und Druckbereich. Erhalten wurden die ersten atomar aufgelösten STM-Bilder der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei Raumtemperatur sowie die ersten STM Bilder der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur sowie der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf einem Co(0001)-Einkristall überhaupt. In den Experimenten, deren Ziel es war, Hinweise auf die CO-Dissoziation zu gewinnen, wurden viele experimentelle Unwägbarkeiten und Schwierigkeiten offenbar, die in klassischen Experimenten der Oberflächenwissenschaften unbekannt sind. Mit dem eingeschlagenen Weg der kombinierten Hochdruck-STM- und *ex situ*-XPS-Untersuchungen konnte jedoch ein vielversprechender Ansatzpunkt gefunden werden, um neue Einblicke in den Mechanismus der CO-Dissoziation zu gewinnen. Schwierigkeiten bei der Diskriminierung zwischen Effekten der CO-Dissoziation und externen Effekten, namentlich die Adsorption Kohlenstoff-haltiger Fremdmoleküle aus dem Restgas oder die intrinsischen Verunreinigungen des CO, müssen gelöst werden. Es gibt jedoch deutliche Hinweise auf eine Dissoziation von CO bei Drücken im mbar-Bereich und bei der Temperatur der technischen Fischer-Tropsch-Synthese. Basierend auf den hier geleisteten Vorarbeiten sollen in weiterführenden Arbeiten die genannten Probleme überwunden und detaillierte strukturelle Informationen über den Mechanismus der CO-Dissoziation gewonnen werden.^[248] Aufgrund des Umfangs und zeitlichen Aufwandes dieser Studien konnte dies nicht mehr Teil der vorliegenden Arbeit sein.

4.2 EXPERIMENTE AM TESTREAKTOR

Im vorangegangenen Teil dieser Arbeit wurden die einkristalline Co(0001)-Oberfläche und ihre Wechselwirkung mit verschiedenen Gasen (H_2S , O_2 , H_2 , CO), die direkt oder indirekt in der FTS Relevanz besitzen, mit den Methoden der Oberflächenwissenschaften beschrieben. Um beobachtete Oberflächeneigenschaften und -Vorgänge mit dem katalytischen Prozess in Zusammenhang zu bringen, musste jedoch der Nachweis erbracht werden, dass das System tatsächlich katalytisch aktiv ist. Die Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) bietet die prinzipielle Möglichkeit, *in situ* die katalytisch aktive Oberfläche mikroskopisch abzubilden. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten zunächst experimentelle Bedingungen gefunden werden, unter welchen der Cobalt-Modellkatalysator reproduzierbar signifikante FT-Aktivität zeigt, und welche sich gleichzeitig in der Hochdruck-STM-Zelle realisieren lassen. Technisch relevante Temperaturen von 200 – 240 °C^[16] lassen sich dabei standardmäßig erreichen. Der realkatalytisch eingesetzte Druckbereich von 20 – 40 bar^[16] ist hingegen nicht zugänglich. Der experimentell mögliche Maximaldruck beträgt 1 bar. In den ersten hier durchgeführten Versuchen wurde der Druck vorsichtshalber noch etwas weiter in den mbar-Bereich reduziert, um bei hohen Temperaturen den Wärmetransport auf die Scanner-Einheit des STMs zu minimieren und mögliche Beschädigungen zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen (relativ niedrige Drücke verbunden mit niedrigen Konversionen) ist das Kettenwachstum jedoch gehemmt.^[9, 173, 259] Die Reaktion läuft innerhalb der Methanisierungsgrenzen ab, das heißt, es wird im Wesentlichen nur das erste Produkt in der homologen Reihe der Fischer-Tropsch-Produkte gebildet:



Um Bedingungen zu finden, unter denen sich mit diesen Vorgaben Umsatz zu Methan nachweisen lässt und die sich im Hochdruck-STM realisieren lassen, steht im Arbeitskreis ein zusätzlicher Testreaktor zur Verfügung, der im Rahmen eines großangelegten Forschungsprojekts zur Ethylenepoxidsynthese über Silberkatalysatoren speziell für diese Art der Problemstellung entwickelt und bereits erfolgreich eingesetzt wurde.^[198] In den Standardexperimenten an dieser Apparatur werden im mbar-Bereich kontinuierlich Reaktionsgase durch einen heizbaren Quarzglasreaktor geleitet, in welchem sich die katalytisch aktive Probe befindet. Ein kleiner Teil des Produktgasgemisches wird in eine UHV-Kammer geleitet und dort massenspektrometrisch detektiert. Die Quantifizierung der Produktmenge gelingt dabei anhand eines internen Ar-Standards. Dazu wird zusätzlich eine bekannte Menge Argon durch den Reaktor geleitet, auf welche das analysierte Produktgasgemisch referenziert werden kann.

Die Aufgabe war die Adaption dieser Methodik an die neue Fragestellung. Dies beinhaltete Umbauten an der Apparatur (Kapitel 2.3) und die Durchführung verschiedener

Kalibriermessungen (Kapitel 2.3 und 3.5). Zudem wurde mit dem Batchmodus (zusätzlich zu dem bereits etablierten Flussmodus) ein neuer Betriebsmodus der Apparatur eingeführt. Dieser bietet den Vorteil einer geringeren Produktnachweisgrenze und ist zugleich dem experimentellen Aufbau der geplanten Reaktionsexperimente an der Hochdruck-STM-Apparatur näher. Als Modellkatalysatoren wurden polykristalline Cobalt-Folien und einkristalline Co(0001)-Filme gewählt (Kapitel 2.1). Die am Reaktor verwendeten einkristallinen Filme entstammten der ersten Lieferung der Arbeitsgruppe Schreck der Universität Augsburg. Die Filme dieser Charge besaßen eine milchige Oberfläche, die einkristalline Struktur der Filme war somit zweifelhaft. Dennoch konnte für diese Proben nach UHV-Präparation im LEED das (1x1)-Beugungsmuster einer einkristallinen Probe beobachtet werden. XPS bestätigte zudem die chemische Reinheit. Aufgrund der harschen Behandlung der Proben im Reaktor, welche ohnehin die einkristalline Struktur zerstörte, soll auf diese Problematik nicht weiter eingegangen werden. Die Proben wurden daher trotzdem für Experimente benutzt.

Da die Proben anders als in den Experimenten in den UHV-Apparaturen natürlich nicht durch Ionenbeschuss und Heizen präpariert werden konnten, musste zunächst eine Aktivierungsvorschrift erarbeitet werden. Die aktiven Katalysatoren konnten dann unter Variation der Reaktionsparameter getestet werden. Um ergänzende Informationen über die Beschaffenheit der Katalysatoren zu erlangen, konnten diese mittels Temperaturprogrammierter CO-Desorption und – allerdings verbunden mit einer Entfernung der Probe aus dem Reaktor und Transport durch die Atmosphäre – mittels XPS, BET-Messungen und Elektronenmikroskopie untersucht werden.

4.2.1 Allgemeine Durchführung und Auswertung der Reaktionsexperimente

Reaktionsexperimente dieser Arbeit wurden unter experimentellen Bedingungen durchgeführt, unter welchen Methan als Kohlenstoff-haltiges Hauptprodukt aus der Reaktion von CO und H₂ über Cobalt-Katalysatoren hervorgeht. Für eine quantitative Auswertung genügte daher die Bestimmung der absoluten Menge an gebildeten Methan in Abhängigkeit der Reaktionsparameter. Tabelle A-5 in Anhang 3 listet die in den QMS-Kanalmessungen der Reaktionsexperimente standardmäßig aufgezeichneten Kanäle und die auf diesen Kanälen zu erwartenden ionischen Bruchstücke und die zugehörigen Gasteilchen. Es wurde in allen Experimenten CH₄ als Hauptprodukt detektiert. Die Eduktgase H₂, CO und das Referenzgas Ar ließen sich anhand der Ionen H₂⁺, CO⁺ und Ar⁺ auf den Kanälen $m/z = 2$, 28 und 40 bestimmen. Die Quantifizierung des in der Reaktion gebildeten H₂O gelang nicht. Zum einen benetzte das gebildete Wasser auf dem Weg zum QMS die Kammerwände und wurde daher nur sehr ineffektiv durch die Gasphase transportiert. Zum anderen erzeugte das Eduktgas H₂ durch

Reaktion mit Sauerstoff-haltigen Quellen im QMS-Raum einen hohen überlagernden Blindumsatz an H_2O . Methan hingegen konnte im QMS in Form des CH_3^+ -Bruchstückes bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 15 ($m/z = 15$) eindeutig detektiert werden. Kreuzsensitivitäten anderer Komponenten des Gasgemisches traten auf diesem Kanal nicht auf, da mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe nur in geringen Mengen produziert wurden. Wegen der verschiedenen sauerstoffhaltigen Komponenten eignete sich der primäre CH_4^+ -Peak von Methan bei $m/z = 16$ dagegen nicht für den Nachweis. Anhand der kalibrierten QMS-Sensitivitäten konnte die Menge CH_4 aus ihrem Verhältnis zu einer bekannten Gasmenge, zum Beispiel der Menge des Referenzgases Argon, bestimmt werden.

4.2.1.1 Der Flussmodus

Im Flussmodus wurden an den Massenflussreglern konstante Flüsse für H_2 (variabel), CH_4 (variabel) und Ar (0.0763 sccm) eingestellt. Die Gase durchströmten den Reaktor, und das Produktgasgemisch wurde am Gasablass abgepumpt. Im Fließgleichgewicht stellte sich ein konstanter Druck ein. Es wurde dabei angenommen, dass das Verhältnis der Partialflüsse stets dem Verhältnis der Partialdrücke entsprach. Eine geringe Fraktion des Produktgasgemisches wurde am Reaktorausgang kontinuierlich durch ein Leck-Ventil in die QMS-Kammer abgeführt und dort analysiert.

Abbildung 68 zeigt den zeitlichen Verlauf der aufgenommenen Intensitäten ausgewählter m/z -Kanäle eines typischen Flussexperiments. Zusätzlich zum Referenzgas Ar wurden hier Flüsse von 12 sccm H_2 und 0.4 sccm CO eingestellt. Im Fließgleichgewicht wurde dann das Leck-Ventil zur QMS-Kammer geöffnet, bis der Druck in der QMS-Kammer $1 \cdot 10^{-6}$ mbar betrug. Dieser Druck ist ein Kompromiss aus einer möglichst hohen Signalintensität und der Bedingung, dass das QMS noch im linearen Bereich arbeitet. Zur Bestimmung der Untergrundsignale auf den einzelnen m/z -Kanälen wurde zunächst bei Raumtemperatur gemessen. Anschließend wurde die Temperatur des Ofens (gepunktete Linie) linear (5 K/min) bis zur gewünschten Reaktionstemperatur erhöht. Im Beispiel von Abbildung 68 betrug die Reaktionstemperatur 220 °C. Nach etwa 3 h wurde die Heizung ausgeschaltet. Bei 220 °C wurde ein Druck von 14.1 mbar gemessen.

In dem in Abbildung 68 dargestellten Experiment wurde eine Cobalt-Folie mit der größten in dieser Arbeit verwendeten Oberfläche von 90 cm² gewählt. In Abbildung 68 (a) sind die Kanäle der eingesetzten Gase abgebildet: $m/z = 2$ für H_2 , $m/z = 28$ für CO und $m/z = 40$ für Ar. Beim unterschiedlichen Rauschpegel der einzelnen Kanäle ist zu beachten, dass unterschiedliche konstante Werte abgeschnitten wurden, wie an den Intensitätsachsen der Abbildungen zu sehen ist. In Abbildung 68 (b) sind die Kanäle gelistet, auf denen Produktbildung nachgewiesen werden konnte: $m/z = 15$ für CH_4 , $m/z = 18$ für H_2O und die Kanäle $m/z = 26$ und $m/z = 27$ für C_2H_y -Spezies. Es wird angenommen, dass von höheren Kohlenwasserstoffen

als Methan im Höchstfall C_2H_6 gebildet wurde. Das Blindexperiment ohne eingesetzten Katalysator ergab keine Produktbildung (nicht gezeigt).

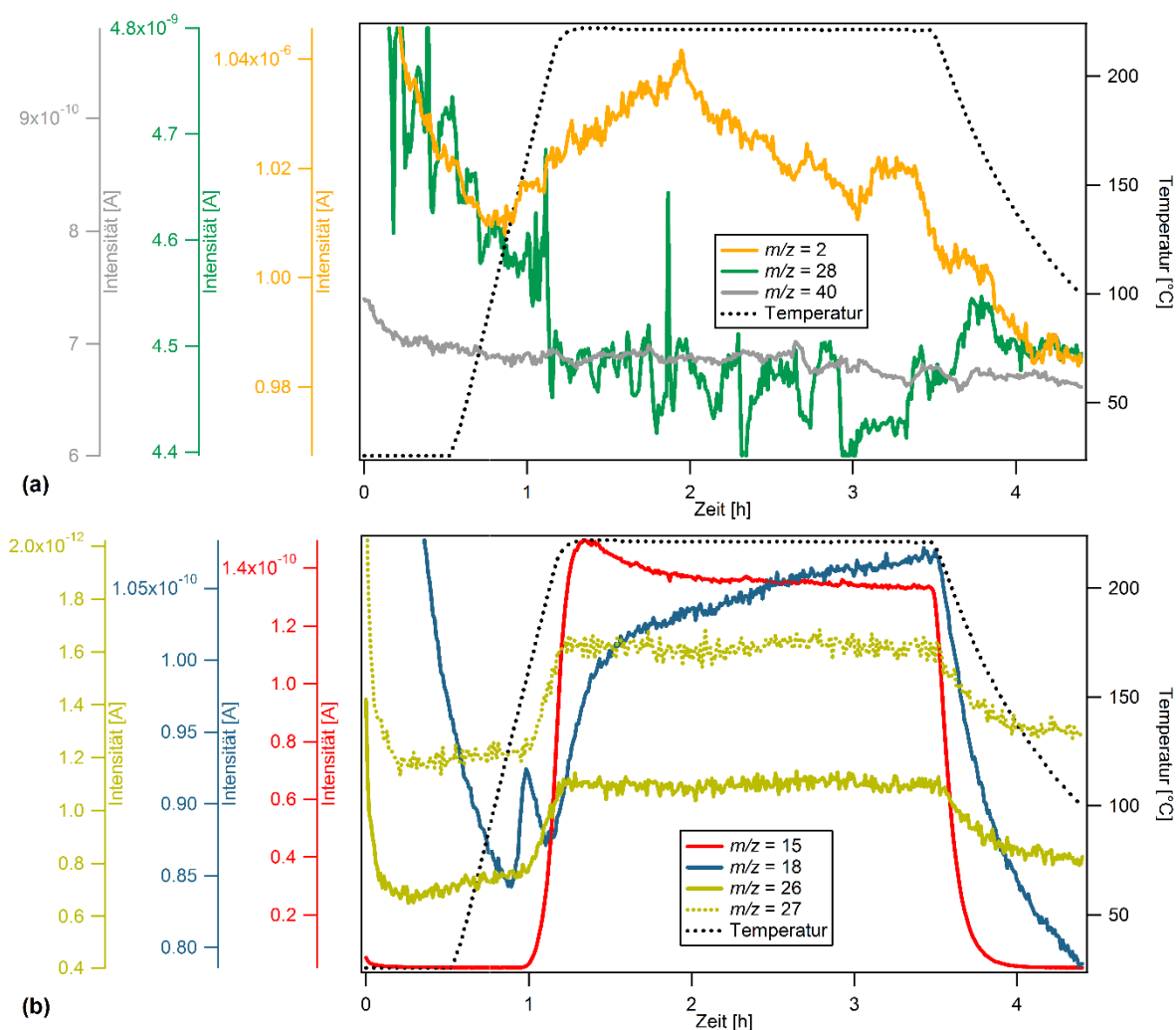


Abbildung 68: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Intensitäten ausgewählter, im QMS aufgezeichneter Kanäle (m/z) während eines typischen Flusselements bei 220 °C Reaktionstemperatur und 14.1 mbar Gesamtdruck. (a) Intensitäten der Kanäle $m/z = 2, 28$ und 40. (b) Intensitäten der Kanäle $m/z = 15, 18, 26$ und 27.

Anhand der kalibrierten, auf Argon bezogenen QMS-Sensitivitäten $1/k$ (Kapitel 3.5), kann aus der gemessenen Intensität I_X eines bestimmten Fragments eines Gases des Produktgasstroms X dessen Teilchenfluss Q_X durch Normierung auf I_{Ar} (die Intensität des Ar^+ -Ions mit $m/z = 40$) als prozentualer Anteil am Ar-Referenzfluss in der Einheit %Ar ausgedrückt werden:

$$Q_X [\% \text{Ar}] = \frac{1}{k} \cdot \frac{I_X}{I_{\text{Ar}}} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 31}).$$

Streng genommen müssen für die Berechnung jeweils Untergrund-korrigierte Intensitäten verwendet werden. Sowohl für die Eduktgase H_2 und CO als auch für das Referenzgas Ar wurde jedoch auf diese Korrektur verzichtet. Die Signale lagen jeweils mehrere Größenordnungen über dem Untergrundsignal, dessen Aufnahme zudem eine zusätzliche Leerphase im experimentellen Ablauf benötigt hätte. Das Signal von Wasser wurde aufgrund des komplizierten Verhaltens ebenfalls nicht Untergrund-korrigiert. Das Signal von Ethan zeigte einen im Vergleich zur Gesamtvariation im Experiment deutlich nicht konstanten Untergrund. In Abbildung 68 erkennt man das daran, dass die Intensitäten der Signale bei $m/z = 26$ und 27 vor und nach der Heißphase nicht auf demselben Niveau lagen. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise waren Reaktionen am Filament des QMS verantwortlich. Da Ethan im Folgenden keine Rolle mehr spielen wird, wurde in diesem Beispiel schlicht eine Korrektur durch Abzug der Minimalwerte dieser beiden Massen im Verlauf der gesamten Messung durchgeführt. Für Methan, gemessen auf $m/z = 15$, war ein Abzug des Minimalwertes der Intensität ausreichend, da der Untergrund auf diesem Kanal im Verlauf eines Experiments nicht anstieg. Der Minimalwert wurde für jedes Experiment im Fließgleichgewicht bei festgehaltenen Einstellungen der Eduktgasflüsse sowie bei einem festen Wert des Drucks in der QMS-Kammer in einer katalytisch inaktiven Phase (bei niedriger Temperatur) bestimmt. Die resultierenden Flüsse sind in Abbildung 69 gezeigt. Für den stark im Überschuss eingesetzten H_2 sieht man lediglich Rauschen und keine sinnvolle Korrelation mit dem Temperaturverlauf. Für das zweite Edukt der Reaktion CO ist ein Abfall der gemessenen Menge in der aktiven Heißphase auszumachen. Ebenso zu erkennen ist die Bildung der Produkte CH_4 , C_2H_6 und H_2O in der Heißphase.

Mit dem kalibrierten Ar -Fluss Q_{Ar} (Kapitel 2.3) können auch absolute Teilchenflüsse Q_X ermittelt werden:

$$Q_X = 1/k \cdot \frac{I_X}{I_{Ar}} \cdot Q_{Ar} = 1/k \cdot \frac{I_X}{I_{Ar}} \cdot 3.4167 \cdot 10^{16} \frac{\text{Teilchen}}{s} \quad (\text{Gleichung 32}).$$

Im Flussmodus kann der Versuchsaufbau als differentieller Reaktor beschrieben werden, das heißt der Umsatz ist wegen der – verglichen mit Trägerkatalysatoren – kleinen Oberfläche so gering, dass die Gaszusammensetzung im Reaktor zu jedem Zeitpunkt in etwa der Eduktgaszusammensetzung entsprach. Komplizierte Nebeneffekte, wie etwa der Einfluss der Wassergas-Shift-Reaktion konnten somit vernachlässigt werden. Die geringen Konversionen erschwerten aber auch die Auswertung des Experiments. Die Aufstellung einer vollständigen Massenbilanz gelang nicht. Für den im starken Überschuss eingesetzten H_2 überstiegen die Signalschwankungen den Verbrauch in der Reaktion. Der Verbrauch von CO hingegen konnte in Experimenten mit hohen Umsätzen bestimmt werden. Im Beispiel von Abbildung 69 wurden während der Reaktion etwa 10 % bezogen auf den Ar -Fluss an CO verbraucht. Vom Hauptprodukt CH_4 wurden gleichermaßen 10 % bezogen auf den Ar -Fluss gebildet (Abbildung 69). Hier stimmt die Massenbilanz. Dies liefert zum einen die Bestätigung für die korrekte

Justierung des Versuchsaufbaus. Ferner wird dadurch gezeigt, dass Methan nicht durch Reduktion von Kohlenstoff-haltigen Oberflächenverunreinigungen durch H_2 sondern tatsächlich aus CO gebildet wurde.

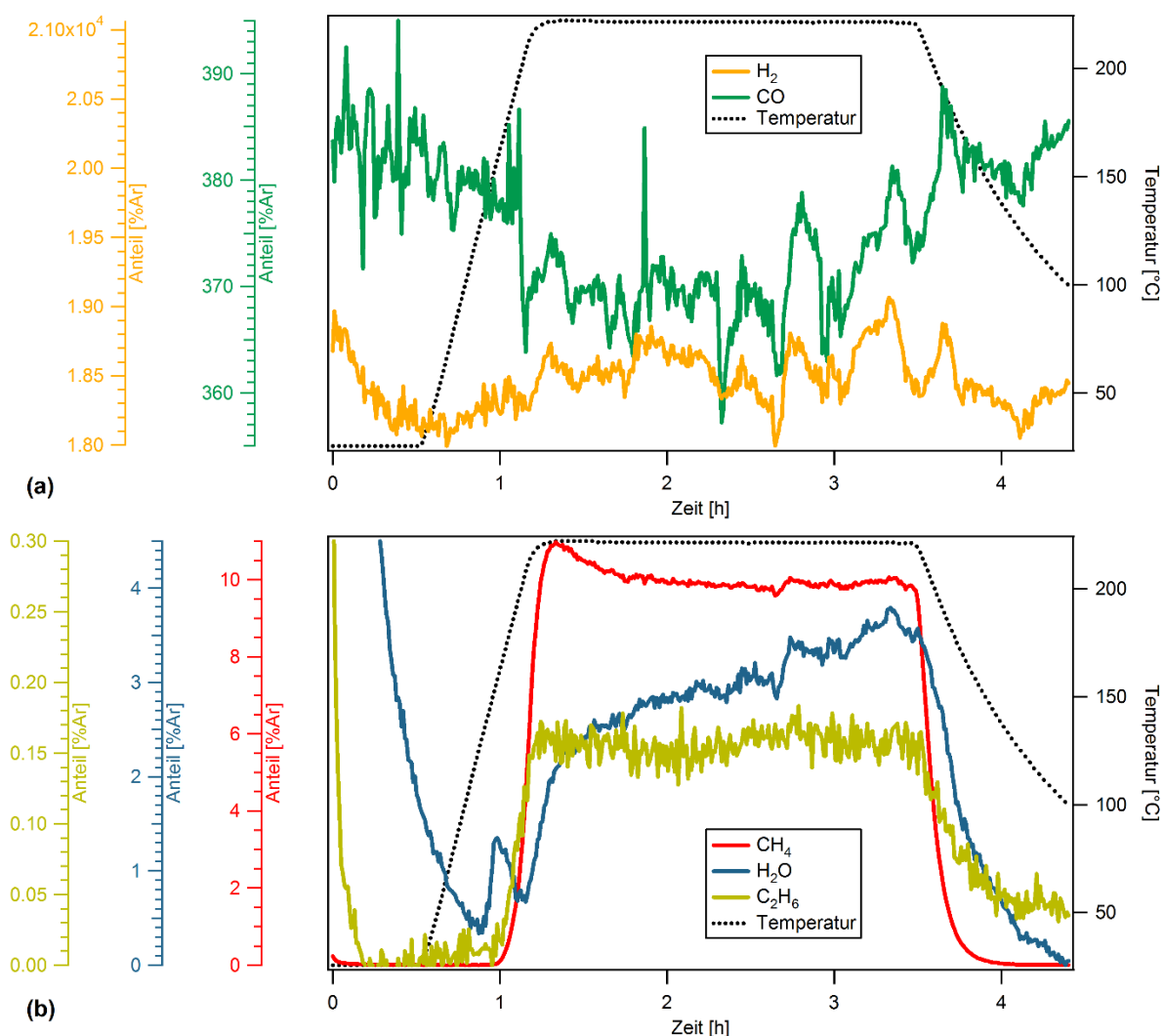


Abbildung 69: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der erhaltenen Mengen an Edukt- und Produktgasen, referenziert auf den kalibrierten Ar-Fluss, während eines typischen Flussexperiments bei 220 °C Reaktionstemperatur und 14.1 mbar Gesamtdruck ($H_2 : CO = 50 : 1$). (a) Anteile von H_2 und CO. (b) Anteile von CH_4 , H_2O und C_2H_6 .

Höhere Kohlenwasserstoffe wurden nur in sehr geringem Umfang gebildet. Nachgewiesen wurde lediglich eine C_2 -Spezies. Unter der Annahme, dass im Beispiel ausschließlich Ethan gebildet wurde, wurden somit lediglich etwa 0.15 %Ar an mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Aufgrund der Einflüsse durch die Benetzung von Kammerwänden und die Wasserproduktion im QMS scheidet H_2O für die Massenbilanz aus. Zumindest qualitativ ist die Bildung von H_2O in der Heißphase erkennbar (Abbildung 69).

Da in den Experimenten fast ausschließlich Methan produziert wurde, wird im Folgenden die Produktbildungsrate von Methan (*turnover frequency, tof*) in Abhängigkeit der Oberfläche des eingesetzten Katalysators A [cm²] als Kenngröße der katalytischen Aktivität angegeben:

$$tof [s^{-1}cm^{-2}] = \frac{Q_{CH_4}}{A} \quad (\text{Gleichung 33}).$$

In der Literatur üblich ist eine Angabe der *tof* in Einheiten gebildeter Produktmoleküle pro Sekunde und aktivem Zentrum der Katalysatoroberfläche [s⁻¹]. Für die Fläche eines aktiven Zentrums wird in aller Regel ein Wert von 10 Å² als typische Fläche eines Adsorptionsplatzes gewählt. Davon abweichend wurde in dieser Arbeit die Fläche eines Co-Atoms in der dichtgepackten Anordnung der Co(0001) Oberfläche gewählt (5.456 Å²). Die Dichte der aktiven Zentren N_{Ad} beträgt folglich $1.833 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$:

$$tof [s^{-1}] = \frac{Q_{CH_4}}{A \cdot N_{Ad}} \quad (\text{Gleichung 34}).$$

Abbildung 70 zeigt den zeitlichen Verlauf der auf diese Weise erhaltenen *tof* aus dem Beispiel von Abbildung 69.

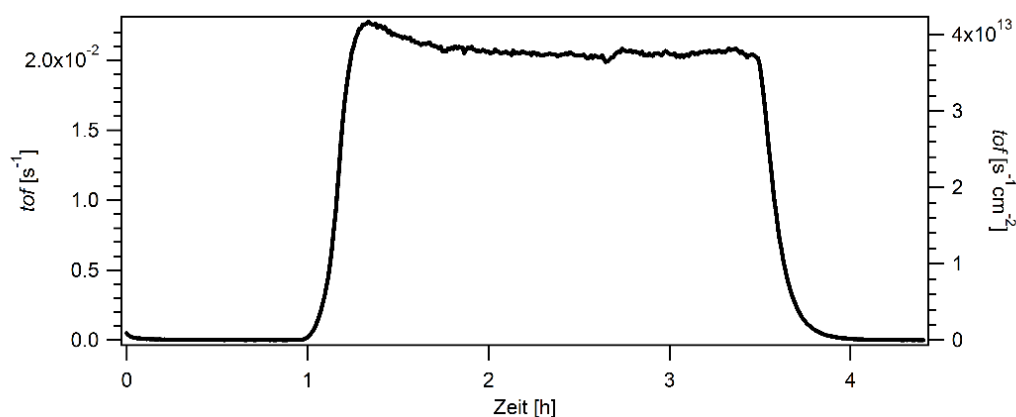


Abbildung 70: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Produktbildungsrate von Methan im Beispiexperiment aus Abbildung 69.

4.2.1.2 Der Batchmodus

Reaktionsexperimente an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) konnten nicht im Flussmodus durchgeführt werden, da wegen des großen Reaktorvolumens und der kleinen Kristalloberfläche nur durch Summation über einen längeren Zeitraum eine Menge an Methan oberhalb der Nachweisgrenze im Reaktorraum zu erreichen war. Es wurde stattdessen der Batchmodus gewählt, in dem sich der Katalysator in einer abgeschlossenen Gasatmosphäre befand. Mit fortschreitender Reaktion akkumulierten Produktmoleküle, der

Partialdruck der Eduktgase sank. Zur Analyse wurde permanent eine kleine Fraktion der Gasphase in die QMS-Kammer abgeführt, wodurch der Gesamtdruck zusätzlich im Laufe der Reaktion fiel. Da die Reaktion nicht mehr im Fließgleichgewicht stattfand, machte sich ein weiterer Effekt bemerkbar. Unterschiedliche Einzelkomponenten des Gasphasengemisches besitzen unterschiedliche Diffusionskonstanten und wurden daher unterschiedlich effektiv in die QMS-Kammer geleitet. Es kam somit während der Reaktion zu einer Änderung von Reaktionsparametern, wodurch die quantitative Behandlung erschwert war. Bei geringer Entnahme, einem großen Reaktionsvolumen und geringen Konversionen bleibt jedoch die Annahme eines differentiellen Reaktors hinreichend erfüllt. Befindet sich das Gasphasengemisch zudem zu Beginn der Reaktion im Gleichgewicht (vollständige Durchmischung), so bietet der Batchmodus entscheidende Vorteile. Durch die Akkumulation der Produkte ist die Nachweisempfindlichkeit deutlich höher als im Flussmodus. Dies ist ideal für die Kombination aus großem Reaktionsvolumen und kleiner Katalysatoroberfläche, wie sie an der Hochdruck-STM-Apparatur vorgegeben ist. Überdies wird im Flussmodus eine aktive Pumpeinheit benötigt, welche mechanische Schwingungen erzeugt, die das STM-Experiment stören würden.

Ein für die STM-Zelle geeigneter Batchmodus wurde zunächst am Testreaktor etabliert. In der optimierten Versuchsvorschrift wurde erst nach der allgemeinen Versuchsvorschrift ein Flussexperiment gestartet. Um die Gasentnahme zu reduzieren, wurde dabei in der QMS-Kammer ein Druck von lediglich $1 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt. Im Fließgleichgewicht wurde dann der Reaktionsraum schnell von Gaszufuhr und Pumpeinheit abgekapselt (Markierung „Start: Batchmodus“ in Abbildung 71). Gaszusammensetzung und Gesamtdruck zu Beginn des Batchexperiments entsprachen an diesem Zeitpunkt den Werten der Flussmessung. Abbildung 71 zeigt den Verlauf der Methanbildung einer typischen Batchmessung an einem einkristallinen Co(0001)-Film von 0.49 cm^2 Oberfläche. Im Fluss wurden 0.8154 sccm CO und 9.389 sccm H_2 eingestellt. Der Gesamtdruck betrug vor Beginn der Batchmessung 14.0 mbar . Man erkennt, dass gebildetes Methan in der ersten Phase bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ akkumulierte. Eine Herabsenkung der Temperatur führte zu einem Plateau im Methansignal. In dieser Phase fand offenbar kein Umsatz statt. Nachdem erneut auf $220 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde, setzte die Reaktion wieder ein.

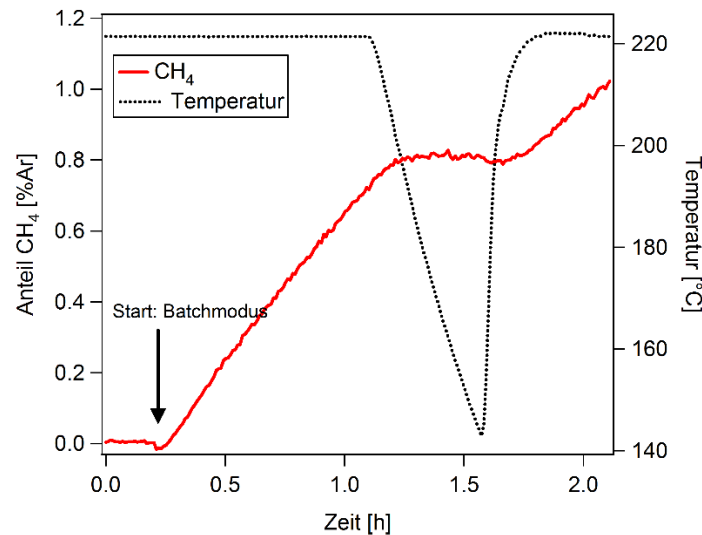


Abbildung 71: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Methanbildung eines Batchexperiments in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Zur Produktquantifizierung wird der Partialdruck von CH_4 benötigt. Zur Bestimmung des Methanpartialdrucks wurde angenommen, dass sich der Gesamtdruck während der Reaktion nicht wesentlich änderte und dem gemessenen Druck kurz vor Beginn der Batchmessung entsprach. Diese Annahme ist streng genommen nicht korrekt, der resultierende Fehler war jedoch wegen der kleinen entnommenen Gasmengen vor allem bei den späteren Messungen an der Hochdruck-STM-Apparatur gering. Der Partialdruck von Methan wurde hier relativ zum bekannten Partialdruck von Ar bestimmt. (In Umsatzmessungen an der Hochdruck-STM-Apparatur wurde kein Ar als Referenz hinzugegeben. Der Partialdruck von CH_4 wurde dann anhand des H_2 Partialdrucks berechnet.) Der Ar-Partialdruck p_{Ar} ergibt sich aus dem gemessenen Gesamtdruck p_{tot} und dem Ar-Anteil Q_{Ar} am Gesamtfluss Q_{tot} in der Flussphase der Messung:

$$p_{\text{Ar}} = \frac{Q_{\text{Ar}}}{Q_{\text{tot}}} \cdot p_{\text{tot}} \quad (\text{Gleichung 35}).$$

Für den CH_4 -Partialdruck erhält man zu jedem Zeitpunkt t :

$$p_{\text{CH}_4}(t) = p_{\text{Ar}} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{I_{\text{CH}_4}}{I_{\text{Ar}}}(t) \quad (\text{Gleichung 36}).$$

Unter Kenntnis der Reaktorgeometrie ($V_{\text{batch}}=134.3 \text{ cm}^3$) lässt sich der Partialdruck in eine absolute Zahl an Molekülen übersetzen:

$$N_{\text{CH}_4}(t) = \frac{p_{\text{Ar}} \cdot N_{\text{A}} \cdot V_{\text{batch}}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{I_{\text{CH}_4}}{I_{\text{Ar}}}(t) \quad (\text{Gleichung 37}).$$

Die Temperatur T ist die Gastemperatur. Im Batchmodus des Reaktors entsprach diese in etwa der Reaktortemperatur. In Experimenten an der Hochdruck-STM-Apparatur entsprach die Gastemperatur dagegen Raumtemperatur (293.15 K). Die tof [s^{-1}] ergibt sich in Abhängigkeit der Katalysatoroberfläche A aus der Steigung der Methanbildungskurve (Abbildung 71) zu:

$$tof(t) = \frac{dN_{CH_4}(t)}{dt} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{Ad}} \quad (\text{Gleichung 38}).$$

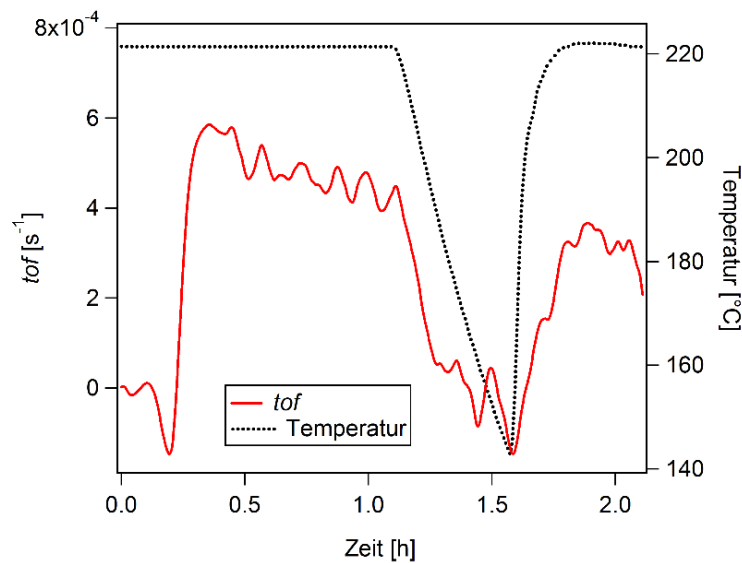


Abbildung 72: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Produktbildungsrate des Batchexperiments aus Abbildung 71 nach Glättung.

Der aus dem Beispielerperiment erhaltene Verlauf der tof [s^{-1}] ist in Abbildung 72 dargestellt. Alternativ lässt sich auch eine mittlere Produktbildungsrate \widetilde{tof} über einen Zeitraum Δt formulieren:

$$\widetilde{tof} = \frac{\Delta N_{CH_4}(t)}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{Ad}} \quad (\text{Gleichung 39}).$$

4.2.2 Aktivierung der Katalysatoren

Wie in den meisten heterogen-katalysierten Prozessen werden auch in der FTS Cobalt-basierte Katalysatoren vor der Reaktion zunächst aktiviert, vornehmlich um eine Reduktion der in Oxidform vorliegenden Partikel zu Co^0 zu erreichen.^[260] Auch die einfachen Modellkatalysatoren dieser Arbeit, Cobalt-Folien und einkristalline Filme, zeigten unbehandelt nur geringe Aktivität gegenüber der Methanbildung ausgehend von

Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Tabelle 11 enthält die Produktbildungsrate verschiedener Reaktionsexperimente mit nicht-aktivierten Katalysatoren. Um eine bessere Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zu ermöglichen, können ermittelte Produktbildungsrate gemäß einem Potenzgesetz Ausdruck auf gemeinsame Bedingungen korrigiert werden ($tof_{kor.}$). Ribeiro *et al.*^[176] konnten anhand der Daten diverser experimenteller Studien folgenden Ausdruck für die Reaktionsrate r anpassen:

$$r = k \cdot p_{H_2}^{0.7} \cdot p_{CO}^{-0.2} \quad (\text{Gleichung 40}).$$

k ist dabei die Geschwindigkeitskonstante, welche sich im einfachsten Fall nach Arrhenius berechnet. Damit ist k lediglich abhängig von der Reaktionstemperatur und wird in den Beispielen aus Tabelle 11 nicht zur Berechnung von $tof_{kor.}$ benötigt, da die Temperatur in allen Fällen gleich war (220 °C). Man erhält nach der Korrektur auf gemeinsame Reaktionsparameter stark streuende Methanbildungsrate im Bereich von $2.7 \cdot 10^{-6} - 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aufgrund des geringen Umsatzes nahe der Nachweisgrenze und der damit einhergehenden großen relativen Fehler bei der Bestimmung des Umsatzes, erfolgt an dieser Stelle keine Diskussion der tof in Abhängigkeit der eingesetzten Probe.

Tabelle 11: maximale Produktbildungsrate verschiedener Modelkatalysatoren ohne Aktivierung. Zusätzlich angegeben ist die auf 10 mbar ($H_2 : CO = 40 : 1$) und 220 °C korrigierte Rate $tof_{kor.}$. Korrektur nach einem Potenzgesetz der Form $r = k \cdot p_{H_2}^{0.7} \cdot p_{CO}^{-0.2}$.^[176]

Probe	Fläche [cm ²]	Temperatur [°C]	H ₂ : CO	Druck [mbar]	tof [s ⁻¹]	$tof_{kor.}$ [s ⁻¹]
Co(0001)-Film*	0.49	220	≈10 : 1	≈14	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
Co-Folie*	2	220	≈10 : 1	≈17	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Co-Folie	90	220	50 : 1	13.9	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$

*gemessen im Batchmodus.

Palmer und Vroom berichten eine Aktivierungsvorschrift, mit welcher sich die Aktivität von Cobalt-Folien erhöhen ließ.^[174] Um Volumenverunreinigungen wie Kohlenstoff und Schwefel an die Oberfläche zu bringen, wurden die Folien zunächst bei 1127 °C für 15 – 20 min in wenigen mbar H₂ gehalten. Bei Temperaturen zwischen 527 – 627 °C wurde anschließend in 1.3 – 6.7 mbar O₂ oxidiert. Schließlich wurde bei gleicher Temperatur mit H₂ reduziert. Sauerstoff auf der Probenoberfläche wurde dabei als H₂O entfernt. Dies konnte im QMS durch einen Anstieg auf dem Kanal $m/z = 18$ detektiert werden. Die Reduktion wurde beendet, wenn keine weitere Bildung von H₂O beobachtet wurde. Dieser Oxidations-Reduktionszyklus wurde viermal wiederholt. Wurde die letzte Reduktion bei niedrigerer Temperatur von lediglich 252 – 327 °C durchgeführt, erhöhte sich die Aktivität zusätzlich etwa um den Faktor 100.

Um vor allem im Flussmodus signifikanten Umsatz zu erhalten, wurde in dieser Arbeit eine ähnliche Aktivierungsvorschrift gewählt. Die gesamte Aktivierung fand im Fluss statt und wurde mit dem QMS verfolgt (Abbildung 73). Es war dazu zusätzlich ein Ar-Referenzfluss eingestellt (0.0763 sccm). Die initiiierende Hochtemperatur-Reduktion wurde ausgelassen, da

Temperaturen oberhalb von 1000 °C die strukturelle Integrität des Quarzglasreaktors gefährdeten. Die hier entwickelte Standardaktivierung bestand aus einer Abfolge von drei Reduktions-Oxidations-Zyklen bei einer konstanten Temperatur von 600 °C. Wurden diese Zyklen bei deutlich niedrigerer Temperatur durchgeführt, konnte nach der Aktivierung keine Steigerung der Aktivität gemessen werden. (Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 800 °C brachte hingegen keinen zusätzlichen aktivitätssteigernden Effekt.) Reduziert wurde jeweils für 20 min bei etwa 9 mbar (4 sccm) H_2 (1. Red. – 3. Red. in Abbildung 73). Oxidiert wurde, je nach Größe der Probenoberfläche, für 2 – 10 min bei einem nominellen O_2 -Fluss von 0.08 – 0.12 sccm (1. Ox. – 3. Ox. in Abbildung 73). Der Druck im Reaktor stieg dabei von etwa 0.5 mbar auf 2 mbar an. Die scharfen Peaks im O_2 -Signal vor Beginn jeder Oxidation waren dabei Artefakte, welche aus Schwankungen im Ar-Referenzfluss beim Umstellen der Gasflüsse resultierten. Zu sehen ist, dass die Menge O_2 , welche im QMS gemessen wurde, von Oxidation zu Oxidation abnahm, obwohl stets die gleiche Menge O_2 in den Reaktor eingeleitet wurde. Gleichzeitig wurde in den darauffolgenden Reduktionen zunehmend mehr O_2 gebildet. Die abschließende Reduktion erfolgte dann bei einer Temperatur von lediglich 290 °C (4. Red. in Abbildung 73). Es wurde solange reduziert (4 sccm; 8 mbar), bis das Wassersignal im QMS wieder etwa auf Untergrundniveau zurückgegangen war [Abbildung 75 (b)]. Anschließend konnte eine stark erhöhte Aktivität der Katalysatoren gemessen werden.

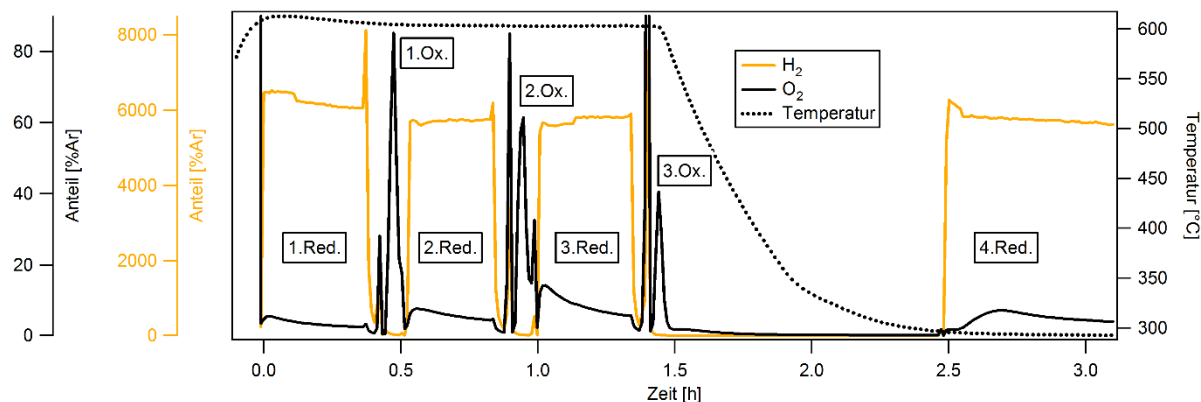


Abbildung 73: Darstellung der relativen Konzentrationen für H_2 und O_2 während einer typischen Aktivierung einer Co-Folie ($A = 2 \text{ cm}^2$). Die scharfen Peaks vor jeder Oxidation sind Artefakte, welche durch die Umstellung der Gase und damit einhergehender Schwankungen im Ar-Referenzfluss verursacht werden.

Tabelle 12 listet die gemessenen Methanbildungsraten bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C nach Aktivierung der Katalysatoren. Auch nach Bereinigung der Variationen in den Reaktionsparametern der einzelnen Experimente zeigten sich signifikante Unterschiede in der Aktivität. Der Mittelwert der *tof* in 10 mbar ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$) betrug 0.048 s^{-1} bei einer Standardabweichung von 0.032 s^{-1} . Im Vergleich zur mittleren Aktivität vor der Aktivierung (Tabelle 11) ergibt sich eine Aktivitätssteigerung um den Faktor $2 \cdot 10^3$. Die von Palmer und Vroom^[174] berichtete Aktivitätssteigerung um den Faktor $1 \cdot 10^2$ im Vergleich zu einer im

finalen Reduktionsschritt bei höherer Temperatur (600 °C statt 290 °C) behandelten Probe wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht quantitativ überprüft. Die Reaktivität nach finaler Reduktion bei 600 °C war jedoch so gering, dass sich im Flussmodus kein Produkt nachweisen ließ.

Tabelle 12: Maximale Produktbildungsrate verschiedener Modelkatalysatoren direkt nach Aktivierung bei 220 °C Reaktionstemperatur. Zusätzlich angegeben ist die auf 10 mbar ($H_2 : CO = 40 : 1$) korrigierte Rate $tof_{kor.}$. Korrektur nach einem Potenzgesetz Ausdruck der Form $r = k \cdot p_{H_2}^{0.7} \cdot p_{CO}^{-0.2}$.^[176] Zur Veranschaulichung der Deaktivierung ist zudem die relative verbleibende tof nach 20 und 90 min Reaktionszeit gelistet.

Probe	Fläche [cm ²]	$H_2 : CO$	Druck [mbar]	$tof_{max.}$ [s ⁻¹]	$tof_{kor.}$ [s ⁻¹]	tof [% $tof_{max.}$]	
						20 min	90 min
Co(0001)-Film	0.49	10 : 1	≈15	0.0122	0.0136	41	0
Co(0001)-Film	0.49	12 : 1	≈15	0.0125	0.0133	43	0
Co(0001)-Film	1	56 : 1	13.8	0.0569	0.0451	88	60
Co(0001)-Film	1	60 : 1	14	0.0549	0.0426	87	65
Co-Folie	2	11 : 1	≈15	0.0698	0.0761	92	n.b.
Co-Folie	2	11.5 : 1	≈15	0.0548	0.0591	88	n.b.
Co-Folie*	2	90 : 1	13.6	0.1823	0.1320	96	n.b.
Co-Folie	4	9.1 : 1	14.8	0.0371	0.0426	92	77
Co-Folie	4	9.1 : 1	15	0.0329	0.0376	88	74
Co-Folie	90	50 : 1	14	0.0227	0.0183	94	90
Co-Folie	90	50 : 1	14	0.0529	0.0427	93	n.b.

*CO (Reinheit: 99.997 Vol.%); alle anderen: CO (Reinheit: 99.97 Vol.%).

n.b. = nicht bestimmt.

Erste Hinweise auf den Wirkungsmechanismus der Aktivierung kann die genauere Betrachtung der QMS-Kanalmessungen liefern. Untersucht wurden die Intensitäten der Kanäle $m/z = 2, 15, 18, 28, 32$ und 44 , auf welchen vornehmlich H_2 , CH_4 , H_2O , CO , O_2 und CO_2 nachgewiesen wurden. In Abbildung 74 ist deren Verlauf im ersten Oxidationsschritt der Aktivierung gezeigt sowohl ohne eingesetzten Katalysator (a) als auch an einer großen Co-Folie [$A = 72 \text{ cm}^2$, (b)]. Die hohe Intensität auf $m/z = 2$ zu Beginn und zu Ende der Messung zeigt den vorangegangenen und den nachfolgenden Reduktionsschritt an. Während der Oxidation befanden sich die Signale für H_2 , CH_4 und H_2O wie zu erwarten in beiden Fällen relativ konstant auf einem niedrigen Untergrundlevel. Der starke Anstieg (ab etwa 0.55 h) und anschließende Abfall (ab etwa 0.70 h) des Sauerstoffsignals ($m/z = 32$, schwarz) in Abbildung 74 (a) zeigt den Verlauf des Sauerstoffflusses während der Oxidation ohne eingesetzten Katalysator an. Das Fehlen des $m/z = 32$ -Signals in Abbildung 74 (b), hingegen zeigt, dass bei eingesetzter Probe der bereitgestellte O_2 vollständig von der Folie verbraucht wurde. Dass der größte Teil des Sauerstoffs dabei nicht für die Entfernung kohlenstoffhaltiger Spezies verbraucht wird, ergibt sich aus den geringen Anstiegen der Signale für CO und CO_2 ($m/z = 28$ und $m/z = 44$). Der Signalverlauf von CO entspricht in etwa dem Verlauf der Leermessung. Aus der während der Oxidation der Folie gemessene Menge an CO_2 kann die maximale C-Bedeckung der makroskopischen Oberfläche der Probe vor der Oxidation berechnet

werden. Man erhält $\theta_C = 33 \text{ \%ML}$. Um diese Menge an Kohlenstoff zu entfernen wurden nur 0.1 % der während der Oxidation dosierten O_2 -Moleküle benötigt. Der Verbrauch an O_2 zur Entfernung von Oberflächenverunreinigungen ist somit vernachlässigbar. Insgesamt wurden $3.2 \cdot 10^{19}$ O_2 -Moleküle dosiert. Reagierte jedes O_2 -Molekül unter Bildung des kubischen Cobaltoxids CoO , ergibt sich eine maximale Oxidschicht von etwa 165 nm. Über einen möglichen Gradienten entlang der Probe in Flussrichtung kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden. Die QMS-Messung verdeutlicht jedoch, dass der eingesetzte O_2 nahezu vollständig der Oxidation des Cobalts diente.

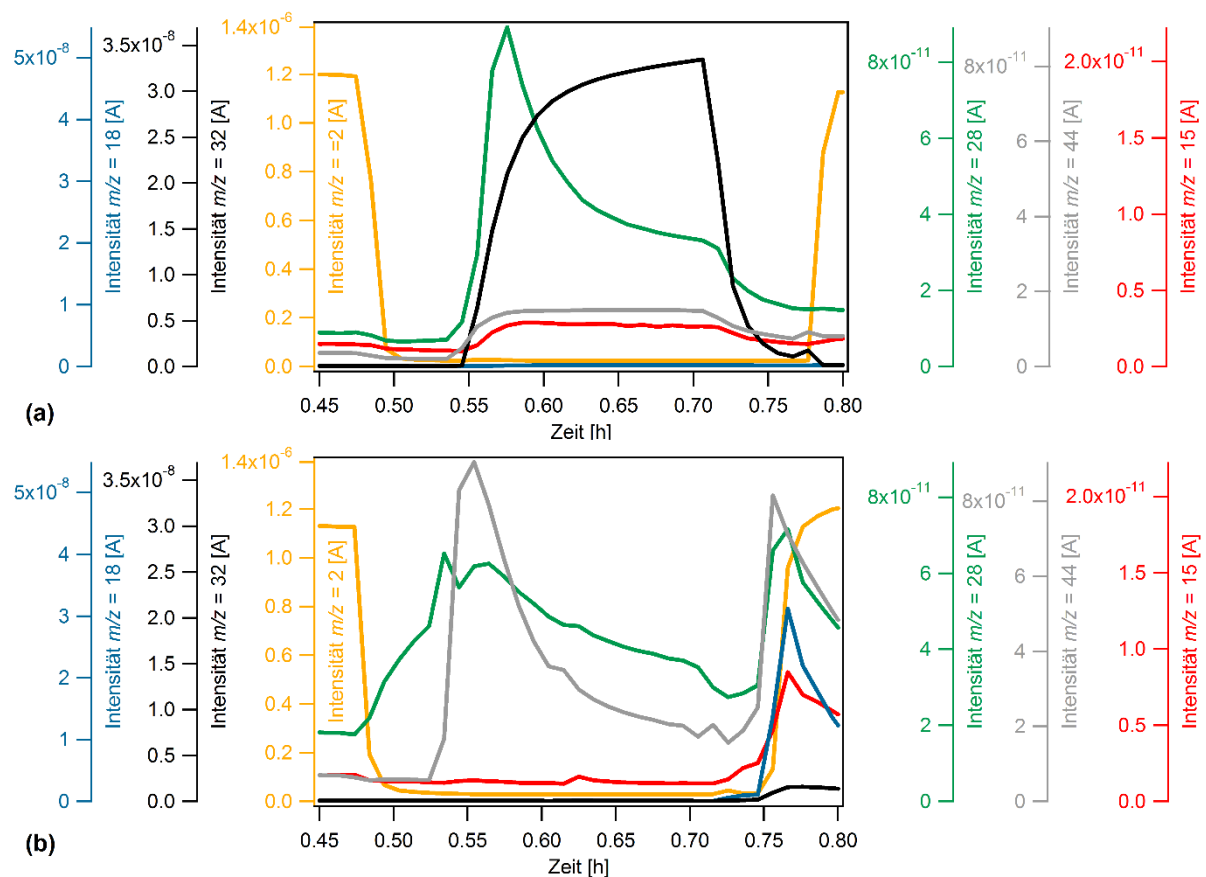


Abbildung 74: Darstellung ausgewählter m/z -Kanäle im ersten Oxidationsschritt der Aktivierung. (a) Ohne eingesetzten Katalysator. (b) An einer Co-Folie ($A = 72 \text{ cm}^2$). Die hohe Intensität auf $m/z = 2$ zu Beginn wie zu Ende des dargestellten Zeitabschnitts zeigt die Reduktionsschritte vor und nach der Oxidation an.

Der Vergleich mit Abbildung 73 zeigt, dass bei kleineren Folien weniger O_2 verbraucht wurde. Während der Oxidationen war dort ein deutlicher Peak auf dem $m/z = 32$ -Kanal vorhanden ($0.8 \cdot 10^{-8} - 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ A}$). Dies ist ein Beleg dafür, dass der Verbrauch von O_2 tatsächlich die Oxidation der Probenoberfläche anzeigt. Entsprechend genügten bei kleineren Oberflächen kürzere Oxidationszeiten in der Aktivierung. Abbildung 73 enthält noch eine weitere Besonderheit: Wie oben beschrieben, wurde von Oxidation zu Oxidation mehr O_2 verbraucht.

Dies korrelierte nicht mit einer vermehrten Bildung von CO und CO₂. Tatsächlich wurden hier im ersten Oxidationsschritt die größten Mengen gebildet, wahrscheinlich aufgrund anfänglich vorhandener Kohlenstoffverunreinigungen auf der Probenoberfläche oder an den Reaktorwänden. Die Probe schien daher vielmehr sukzessive effektiver oxidiert zu werden, möglicherweise, da eine zunehmend defekt-reiche Oberfläche erzeugt wurde.

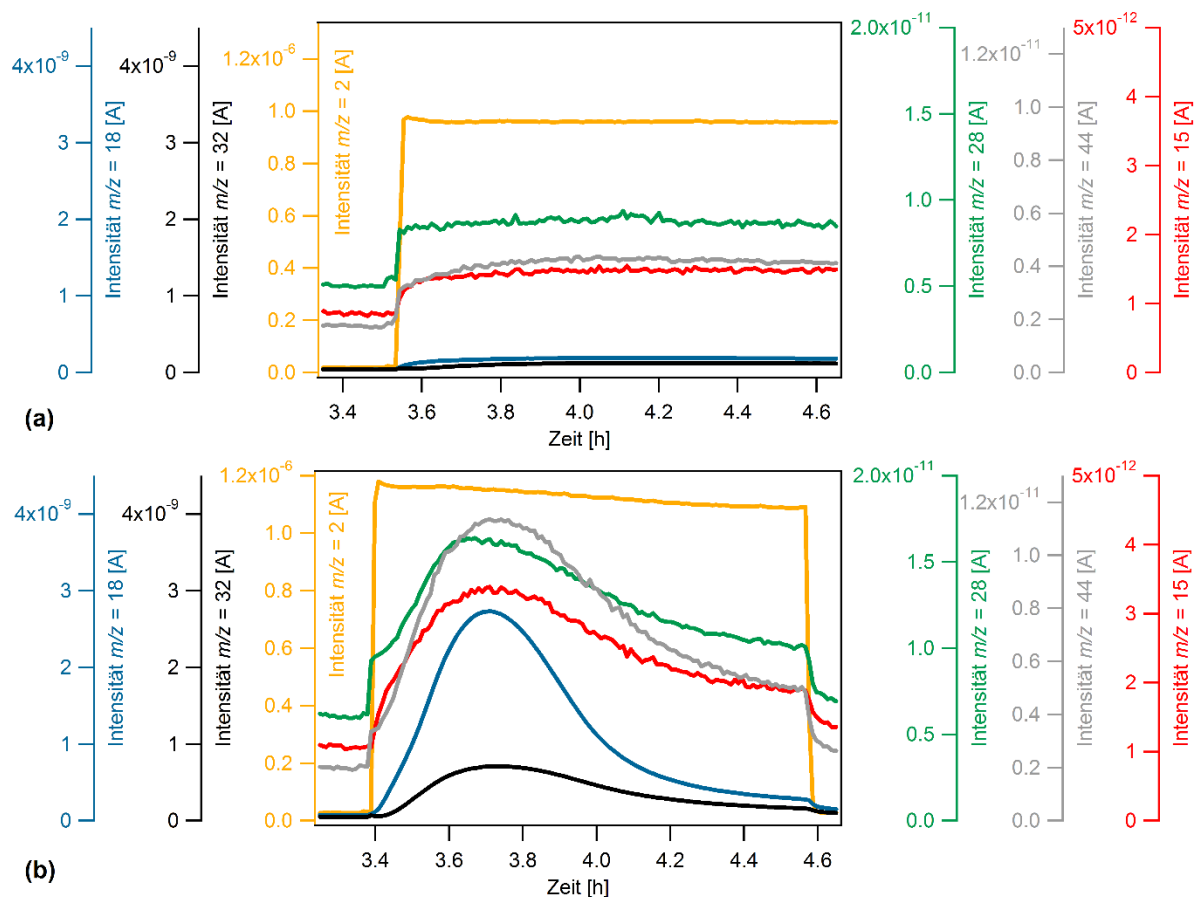


Abbildung 75: Darstellung ausgewählter m/z -Kanäle im letzten Reduktionsschritt der Aktivierung bei 290 °C. (a) Ohne eingesetzten Katalysator. (b) An einer Co-Folie ($A = 72 \text{ cm}^2$).

In Abbildung 75 sind die QMS-Signale im Verlauf der finalen Reduktion bei 290 °C gezeigt. Die Sprünge auf allen weiteren Kanälen, bei An- und Ausschalten des H₂-Flusses ($m/z = 2$) entstammen vermutlich Verunreinigungen im H₂. Im Falle der Leermessung (a) wurde keine Produktbildung beobachtet. Bei eingesetzter Folie (b) wurde die Reduktion der Oberfläche nachgewiesen. Es wurden dabei vor allem signifikante Mengen an Wasser erzeugt ($m/z = 18$). Der Anstieg auf dem $m/z = 32$ -Kanal ist vermutlich ebenfalls dem H₂O zuzuordnen. Mögliche Ursache ist die Rekombination atomarer Sauerstoffionen, welche als Bruchstücke bei der Ionisierung von H₂O entstanden, unter Bildung von O₂⁺ in der Ionenquelle des QMS. Die geringen Mengen auf den m/z -Kanälen 15, 28 und 44 [Abbildung 75 (b)] lassen sich hingegen nicht mit einer Reduktion der Oberfläche begründen. Möglicherweise verdrängte das in der

Reduktion gebildete Wasser an Wänden der Rohrleitung adsorbierte Moleküle wie CH_4 , CO und CO_2 , welche dann im QMS nachgewiesen wurden.

Die Quantifizierung anhand der kalibrierten Integralintensität des $m/z = 18$ -Kanals ergibt eine Bildung von etwa $5 \cdot 10^{19}$ H_2O -Molekülen während der Reduktion bei eingesetztem Katalysator [Abbildung 75 (b)]. Dies entspricht einer Reduktion von 128 nm Oxid oder einem Anteil von 78 % der oben abgeschätzten maximalen Oxidschichtdicke. Aus den gesamten Daten ergibt sich eine sensible Abhängigkeit der Aktivierung von den gewählten Oxidationszeiten sowie von der Katalysatorgeometrie. Dies liefert eine erste Erklärung für die stark streuenden Anfangsaktivitäten nach Aktivierung (Tabelle 12).

Abweichende Versuchsvorschriften, in welchen Temperaturen bis maximal 400 °C für die ersten drei Reduktions-Oxidations-Zyklen der Aktivierung gewählt wurden, brachten keine signifikante Steigerung der Aktivität. Für Umsatzmessungen an der Hochdruck-STM-Apparatur erscheint dies zunächst problematisch. Zum einen sind derart hohe Temperaturen in der STM-Kammer nicht wünschenswert, zum anderen wird die einkristalline Struktur dort eingesetzter $\text{Co}(0001)$ -Volumeneinkristalle bei Temperaturen oberhalb des *hcp-fcc*-Phasenübergangs bei etwa 420 °C gefährdet.^[181] Dient die Aktivierung jedoch ausschließlich der Erzeugung einer sauberen Metalloberfläche, ergibt sich kein Problem, da dies mit den Methoden der UHV-Präparation auch unter deutlich mildereren Bedingungen gelang (Kapitel 4.1). Gleichwohl wurde eine Aktivierung nach der letzten Oxidation bei 600 °C unterbrochen, die Cobalt-Folie ($A = 2 \text{ cm}^2$) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur dem Reaktor entnommen und für 15 min an Luft gelagert. Anschließend wurde die Probe erneut eingeschleust und die abschließende Reduktion bei 290 °C, einer Probertemperatur, die in der STM-Kammer der Hochdruck-STM-Apparatur zu erreichen ist, durchgeführt. Auch diese Aktivierungsvorschrift lieferte die gewünschte Erhöhung der katalytischen Aktivität. Das nachfolgende Reaktionsexperiment ($p = 14 \text{ mbar}$; $\text{H}_2 : \text{CO} = 10 : 1$; $T = 220 \text{ °C}$) lieferte eine maximale *tof* von 0.069 s^{-1} . Somit ließe sich auch eine im Reaktor „vor-aktivierte“ Probe an der Hochdruck-STM-Apparatur final reduzieren und dort untersuchen.

4.2.3 Deaktivierung der Katalysatoren

Die Deaktivierung von Cobalt-Katalysatoren spielt in der Fischer-Tropsch-Synthese eine wichtige Rolle.^[32] Deaktivierungsphänomene werden dabei nicht nur unter technischen Bedingungen beobachtet sondern auch an Cobalt-Folien bei der Reaktion hochreiner Gase im mbar-Regime.^[133, 174] Die aktivierten Katalysatoren dieser Arbeit waren ebenfalls einer zeitabhängigen Deaktivierung während der Reaktion unterworfen. Tabelle 12 enthält Angaben zur prozentualen Deaktivierung verschiedener Folien und einkristalliner Co-Filme je 20 und 90 min nach Beginn der Reaktion. Wie bereits im Falle der Anfangsaktivitäten nach

Aktivierung wurde eine recht große Varianz zwischen den einzelnen Experimenten beobachtet.

Einkristalline Filme schienen allgemein schneller zu deaktivieren als polykristalline Folien. Dies zeigt sich beim Vergleich der Experimente aus Abbildung 70 und Abbildung 76, die unter sehr ähnlichen experimentellen Bedingungen ($T = 220\text{ °C}$; $p = 14\text{ mbar}$; $\text{H}_2 : \text{CO} = 50 : 1$ bzw. $65 : 1$) und bei ähnlicher Produktbildungsrate zu Beginn des Experiments (0.023 bzw. 0.026 s^{-1}) durchgeführt wurden. Im Falle der Folie ($A = 90\text{ cm}^2$, Abbildung 70) fand lediglich zu Beginn eine geringe Deaktivierung statt, die *tof* blieb dann konstant bei etwa 0.020 s^{-1} . Im Falle des einkristallinen Films ($A = 1\text{ cm}^2$, Abbildung 76) kam es zu einer steten Deaktivierung. Nach 5 h betrug die *tof* nur noch 0.004 s^{-1} .

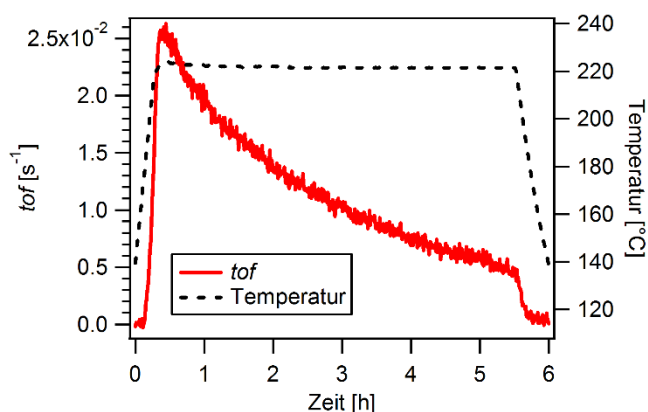


Abbildung 76: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Produktbildungsrate in der Reaktion an einem einkristallinen Co(0001)-Film bei 220 °C in 14 mbar ($\text{H}_2 : \text{CO} = 65 : 1$).

Die Variationen zwischen den Experimenten weisen auf ein kompliziertes Deaktivierungsverhalten hin. Die Deaktivierung wurde wohl nicht alleine durch Verunreinigungen, wie zum Beispiel H_2S im Reaktionsgas oder durch Nebenreaktionen, wie einer Anreicherung von inaktivem Oberflächenkohlenstoff, verursacht. Effekte, wie thermisches Sintern oder etwaige Trägereinflüsse bei einkristallinen Filmen, sind ebenfalls denkbar. Auch die Größe der Oberfläche des eingesetzten Katalysators mag an dieser Stelle eine Rolle gespielt haben. Zum Beispiel lieferte eine größere Oberfläche einen höheren absoluten Umsatz und damit einen höheren H_2O -Partialdruck. Ist der Gleichgewichtsdruck des Wassers für die Thermodynamik einer Oxidationsreaktion inaktiver Kohlenstoff-Spezies entscheidend, ließe sich dadurch die geringere Deaktivierung großer Folien erklären. Für große Folien wäre dann die Annahme eines differentiell arbeitenden Reaktors nicht mehr erfüllt. Aufgrund des schlecht reproduzierbaren Verhaltens sollen an dieser Stelle keine allgemeinen quantitativen Angaben bezüglich der Deaktivierung getroffen werden.

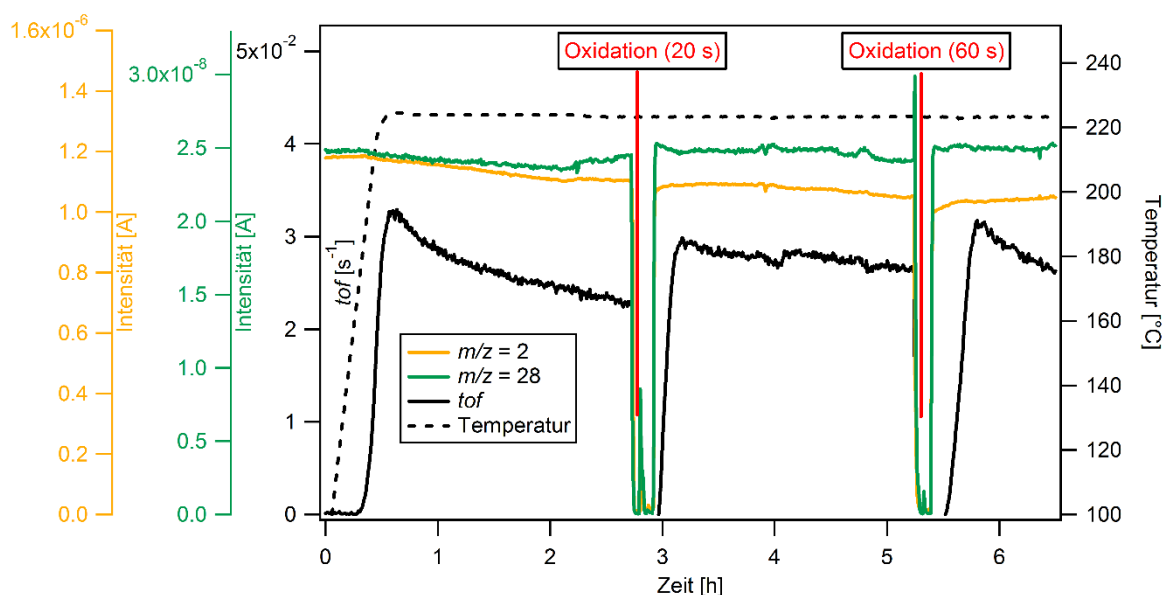


Abbildung 77: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Produktbildungsrate (schwarz) in der Reaktion an einer frisch aktivierten polykristallinen Cobalt-Folie ($A = 4 \text{ cm}^2$) bei 220°C in 15 mbar ($\text{H}_2 : \text{CO} = 10 : 1$). Die Verläufe der QMS-Intensitäten der Kanäle $m/z = 2$ und 28 zeigen den Verlauf der Eduktgasflüsse (H_2 und CO) an. Die Zeitpunkte der Oxidationsschritte sind durch rote Linien markiert.

Tabelle 13: Regeneration einer Co-Folie ($A = 4 \text{ cm}^2$) durch Oxidation bei Reaktionstemperatur. Reaktionsparameter waren jeweils 15 mbar ($\text{H}_2 : \text{CO} = 10 : 1$) und 220°C . Angegeben ist die maximale Produktbildungsrate tof_{max} zu Beginn des Reaktionsexperiments; die Rate unmittelbar vor dem Oxidationsschritt $tof_{\text{deakt.}}$, die Dauer des Oxidationsschritts $t_{\text{ox.}}$ und die Regenerationsdauer $t_{\text{reg.}}$. $t_{\text{reg.}}$ ist die Zeitspanne zwischen dem erneuten Nachweis des Reaktionsgasgemisches im QMS nach Einschalten der Eduktgasflüsse nach Oxidation und dem Erreichen eines neuen Maximalumsatzes $tof_{\text{reg.}}$.

Nr.	$tof_{\text{max.}} [\text{s}^{-1}]$	$tof_{\text{deakt.}} [\text{s}^{-1}]$	$t_{\text{ox.}} [\text{s}]$	$t_{\text{reg.}} [\text{min}]$	$tof_{\text{reg.}} [\text{s}^{-1}]$
1*	0.033	0.023	20	15	0.029
2*	0.033	0.026	60	23	0.032
3	0.026	0.011	60	22	0.026
4	0.035	0.032	120	33	0.037

*zugehöriges Experiment dargestellt in Abbildung 77.

Unterbrach man ein Reaktionsexperiment durch einen kurzen Oxidationsschritt bei Reaktionstemperatur, so ließ sich die Anfangsaktivität zu Beginn desselben Reaktionsexperiments regenerieren (Abbildung 77 und Tabelle 13). Zur Oxidation wurden zunächst die Flüsse der Eduktgase H_2 und CO abgestellt. Anschließend wurde für eine kurze Dauer ein geringer O_2 -Fluss eingestellt ($Q_{\text{O}_2} = 0.08 \text{ sccm}$; $t \approx 20 \text{ s} - 2 \text{ min}$). Schließlich wurden die Eduktgase erneut zugegeben. Nachdem das Reaktionsgas erneut im QMS nachgewiesen wurde, dauerte es eine Weile, bis auch die tof erneut anstieg und schließlich einen Maximalwert erreichte, der wieder fast so hoch war wie der Anfangswert in der ersten Reaktionsperiode. Die Länge dieser Regenerationszeit war abhängig von der Dauer der

vorangegangenen Oxidation. Ein analoges Verhalten wurde bereits für die Reaktion mit CO_2 und H_2 an einer oxidierten Co-Folie berichtet.^[133] Vermutlich wurde die oxidierte Folie zunächst in der Reaktionsgasatmosphäre reduziert, bis erneut der aktive metallische Oberflächenzustand erreicht war. Für die Wirkungsweise der oxidativen Regeneration sind vor allem zwei Effekte zu diskutieren. Zum einen könnten im Verlauf der Reaktion gebildete inaktive Oberflächenspezies entfernt werden. Zum anderen könnte ein thermisches Sintern durch Oxidbildung und Reduktion rückgängig gemacht werden. Die Idee dabei ist, dass sich bei der Aktivierung wie bei der oxidativen Regeneration zunächst Oxidkristalle bildeten und die Oberfläche in der anschließenden Reduktion in H_2 oder im Reaktionsgas nicht vollständig ausheilte, also eine raue und stark vergrößerte metallische Oberfläche erzeugt wurde. Es wurde dabei jedoch unabhängig von der Dauer der Oxidation nie eine höhere Aktivität als die zu Beginn des Experiments gemessene erhalten. Eine Aktivierung von Anfang an inaktiver Proben war durch einen solchen Oxidationsschritt bei 220 °C ebenso nicht möglich.

4.2.4 Variation von Reaktionsparametern

Vornehmliches Ziel der Messungen am Testreaktor war es, experimentelle Bedingungen zu finden, unter welchen eine möglichst hohe und zeitstabile Methanbildungsrate erreicht wird und welche sich gleichzeitig auch an der Hochdruck-STM-Apparatur realisieren lassen. Im vorherigen Kapitel wurde die Aktivierung der Katalysatoren erörtert. Im Folgenden wird der Einfluss von Temperatur, Gaszusammensetzung und Druck präsentiert. Umfassende Screening-Studien konnten dabei im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, vielmehr wird ein erster Überblick über das generelle Reaktionsverhalten geliefert.

Bei der Analyse von Parameterabhängigkeiten ist die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Experimente ein zentrales Kriterium. Der Idealfall, dass jeweils nur ein einziger Parameter variiert wird und alle weiteren Reaktionsparameter konstant bleiben, konnte aus unterschiedlichen Gründen im hier verwendeten experimentellen Aufbau nicht einfach bewerkstelligt werden. So ließ sich beispielsweise die Gaszusammensetzung nicht auf einfache Weise ändern, ohne dabei auch Gesamtfluss und -druck zu beeinflussen. Ein schwer zugänglicher Parameter war zudem der „Aktivitätsgrad“ des Katalysators. Beschrieben wurde bereits die Aktivierung der Katalysatoren (Kapitel 4.2.2). Die Schichtdicke des in der Oxidation gebildeten Oxids war dabei abhängig von der Größe der Probe und den Prozessparametern der Oxidation. Je nach gebildeter Oxidschichtdicke konnte die Größe der in der nachfolgenden Reduktion gebildeten Oberfläche variieren. Während der Reaktion deaktivierten die Katalysatoren zudem sukzessive und dies wiederum unterschiedlich stark in Abhängigkeit der Reaktionsparameter. In den Untersuchungen stellte sich heraus, dass größere Katalysatoroberflächen geringere Deaktivierung zeigten. Je größer die Oberfläche, desto höher ist aber auch der Umsatz und folglich die Konversion. Ruft eine Parametervariation eine

Änderung der Produktbildungsrate hervor, ändert dies die Konversion und damit auch die Gaszusammensetzung.

Abbildung 78 (a) veranschaulicht den Zusammenhang am Beispiel der Produktbildungsrate in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Nach Arrhenius ergibt sich die Aktivierungsenergie der Reaktion aus der Steigung einer Regressionsgeraden, welche man bei Auftragung von logarithmierten Produktbildungsraten gegen die reziproken Temperaturen erhält:

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (\text{Gleichung 41}).$$

Die Produktbildungsrate ist abhängig von k und zudem eine Funktion der Partialdrücke der Eduktgase:

$$tof = k \cdot f(p_{H_2}) \cdot f(p_{CO}) \quad (\text{Gleichung 42}).$$

Es folgt:

$$\ln tof = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A + \ln[f(p_{H_2})] + \ln[f(p_{CO})] \quad (\text{Gleichung 43}).$$

Sind die Partialdrücke im betrachteten Parameterraum weitgehend konstant gilt:

$$\ln tof \approx -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A_{p_{H_2}, p_{CO}} \quad (\text{Gleichung 44}).$$

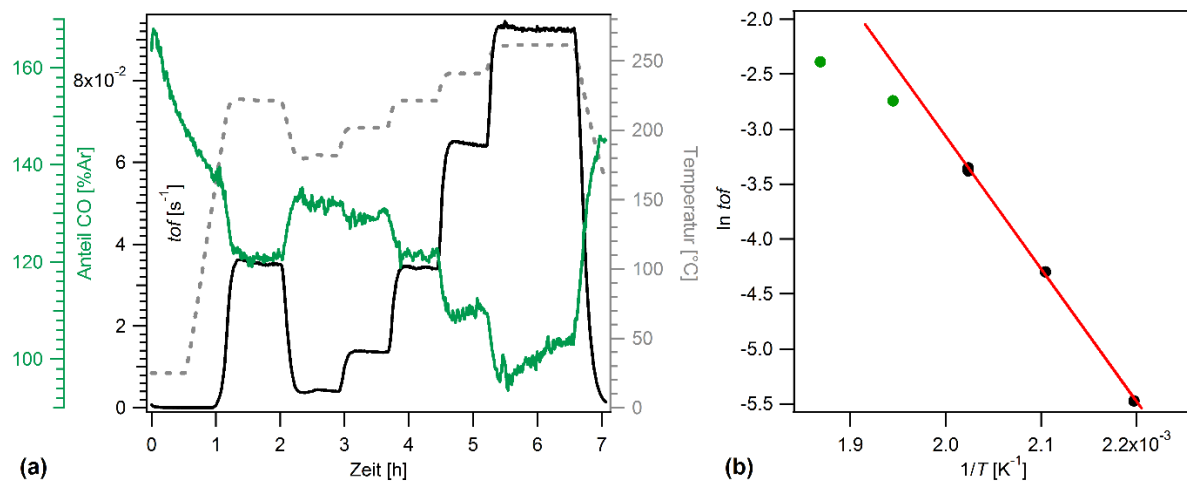


Abbildung 78: (a) Zeitlicher Verlauf von tof und CO-Menge in Abhängigkeit der Temperatur (182 – 262 °C) während der Reaktion über einer CO-Folie ($A = 90$ cm) in 17 mbar einer H_2 -reichen Gasmischung ($H_2 : CO = 240 : 1 - 310 : 1$). (b) Zugehöriger Arrhenius-Plot. Vom linearen Verlauf abweichende Werte bei hohen Temperaturen und geringem CO-Anteil in grün. Aktivierungsenergie aus roter Regressionsgerade: $E_A = 101$ kJ/mol (Alle Messwerte: $E_A = 79.3$ kJ/mol).

Für die Geradenanpassung [Abbildung 78 (b)] ergibt sich unter Einbeziehung aller Messwerte eine Aktivierungsenergie von 79.3 kJ/mol. Die in Abbildung 78 (b) grün markierten Datenpunkte (241 und 262 °C) weichen jedoch augenscheinlich vom linearen Verhalten ab. Für diese beiden Messwerte lag der CO-Anteil bei 109 und 100 % bezüglich des Ar-Flusses und das Verhältnis $H_2 : CO$ bei 281 : 1 und 309 : 1. Für alle anderen Messwerte (182 – 221 °C) lagen die CO-Anteile in einem Bereich von 132 – 121 % bezüglich des Ar-Flusses und die Verhältnisse $H_2 : CO$ zwischen 266 : 1 und 243 : 1. Die Streuung in der Gaszusammensetzung und folglich auch in den Partialdrücken von CO und H_2 ist somit für den reduzierten Datensatz deutlich geringer und die Näherung aus Gleichung 44 ist in zufriedenstellender Weise erfüllt. Die Aktivierungsenergie ergibt sich dann zu 101 kJ/mol.

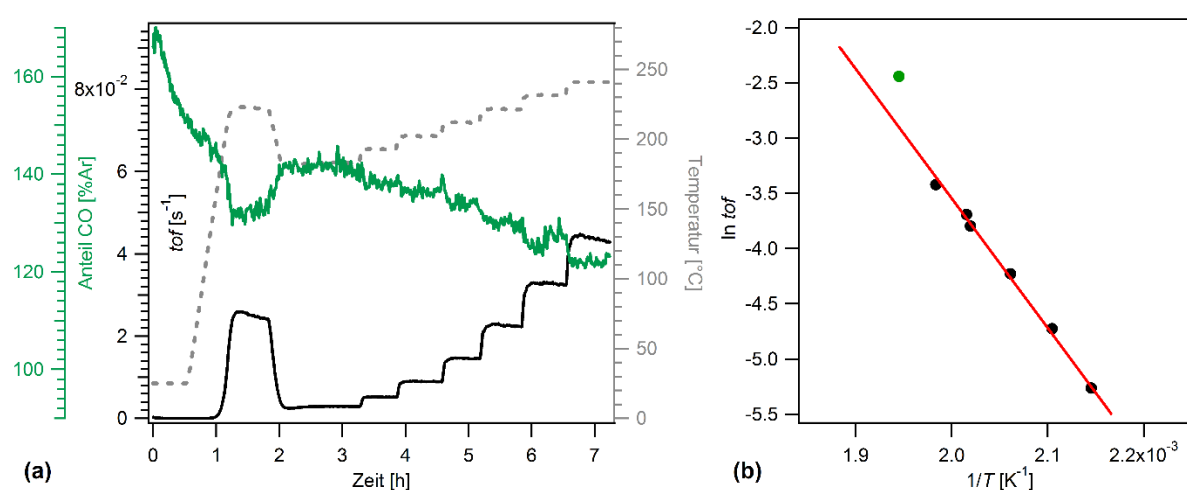


Abbildung 79: (a) Zeitlicher Verlauf von tof und CO-Menge in Abhängigkeit der Temperatur (183 – 241 °C) während der Reaktion über einer Co-Folie ($A = 90$ cm) in 13 mbar einer H_2 -reichen Gasmischung ($H_2 : CO = 130 : 1 - 150 : 1$). (b) Zugehöriger Arrhenius-Plot. Der Wert bei 241 °C (grün) wird verworfen. Aktivierungsenergie aus roter Regressionsgerade: $E_A = 97.8$ kJ/mol (Alle Messwerte: $E_A = 107$ kJ/mol).

Die Temperaturabhängigkeit wurde in einem weiteren Experiment untersucht (Abbildung 79). Erneut weicht der Wert bei hoher Temperatur (241 °C) vom Verhalten bei konstanten Drücken ab und bleibt für die Quantifizierung unberücksichtigt. Die Aktivierungsenergie ergibt sich in guter Übereinstimmung mit dem vorherigen Experiment zu 97.8 kJ/mol. Palmer und Vroom^[174] bestimmten für die Methanisierung ausgehend von Synthesegas über polykristallinen Cobalt-Folien eine deutlich geringere Aktivierungsenergie von nur 71.1 ± 8 kJ/mol. Die dort erhaltenen Werte zeigten allerdings vor allem bei hohen Temperaturen eine starke Abweichung vom Arrhenius-Verhalten. Eine mögliche Erklärung ist, dass hier Effekten, wie einem möglichen thermischen Sintern, keine Rechnung getragen wurde. Weiter werden für diverse Co-basierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren mitunter stark streuende Aktivierungsenergien (69.0 – 146 kJ/mol) berichtet.^[176] Der Mittelwert der Literaturdaten liegt bei 104 kJ/mol. In einem aktuelleren Review von Wang *et al.*^[30] wurde

der Bereich für Aktivierungsenergien technischer Katalysatoren mit 93 bis 103 kJ/mol angegeben, in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten.

Der dargestellte Sachverhalt zeigt die Notwendigkeit einer sorgfältigen Betrachtung sämtlicher Reaktionsparameter, will man belastbare Aussagen aus den Reaktionsexperimenten treffen. Dabei sind nicht nur „äußere“ Einflüsse zu beachten, die, wie ein sich mit der Konversion änderndes Reaktionsgasgemisch, zu einer Verletzung der Näherung eines differentiellen Reaktors führen. Auch „innere“ Einflüsse, wie ein variierender Aktivitätsgrad des Katalysators, spielen eine Rolle. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte ein Betrag von ≈ 100 kJ/mol für die Aktivierungsenergie der Methanisierung ermittelt werden. Dieser Wert deckt sich mit den Literaturwerten Co-basierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Dies liefert ein Argument für die Übertragbarkeit der Studien an Modellkatalysatoren bei geringen Drücken auf den technischen Prozess. Eine identische Aktivierungsenergie ist ein Hinweis auf einen identischen Reaktionsmechanismus und auf eine identische Erscheinung der Katalysatoroberfläche auf atomarer Ebene.

In dieser Arbeit wurde auch die Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung untersucht. Die Messungen wurden an einer Co-Folie ($A = 90 \text{ cm}^2$) bei Drücken von 13.3 – 17.2 mbar und H_2 -zu-CO-Verhältnissen von 540 : 1 bis 14 : 1 (oder CO-Anteilen von 0.2 % bis 7 %) durchgeführt. Variabler Parameter in den Messungen war jeweils der CO-Teilchenfluss. In erster Näherung können der Gesamtdruck und wegen des hohen H_2 -zu-CO-Verhältnisses auch der H_2 -Partialdruck als konstant angenommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 80 zusammengefasst. Anhand von Messpunkten bei identischen Bedingungen kann der Aktivitätsgrad des Katalysators zwischen den einzelnen Experimenten verglichen werden. Die Experimente 1 bis 4 wurden dabei in direkter Folge aufgenommen. Experiment 2 zeigte eine geringfügige Deaktivierung im Vergleich mit Experiment 1. Über die Experimente 2 bis 4 blieb die Aktivität in etwa konstant. Experiment 5 wurde nach frischer Aktivierung des Katalysators durchgeführt und zeigte daher eine deutlich erhöhte Methanbildungsrate [blaue Dreiecke in Abbildung 80 (a)]. Um die Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurden die im rechten Teil von Abbildung 80 enthaltenen *tof* der Experimente 1 und 5 mit einem Skalierungsfaktor multipliziert, sodass die Aktivität bei identischen Bedingungen der Aktivität von Experiment 2 entspricht. (Die beiden zur Berechnung des Skalierungsfaktors verwendeten Messpunkte sind nicht enthalten.)

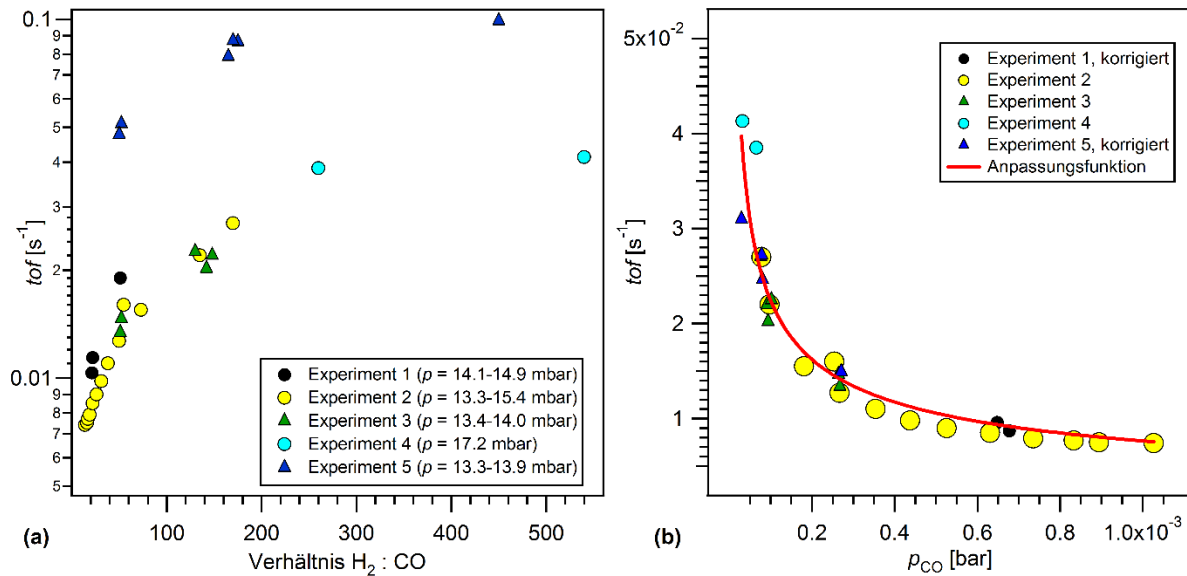


Abbildung 80: Darstellung der Abhängigkeit der Produktbildungsrate von der Gaszusammensetzung bei 220 °C. (a) Logarithmische Auftragung der tof gegen das H_2 -zu-CO-Verhältnis mit Angabe des Gesamtdrucks der Experimente 1 bis 5. (b) Auftragung der tof aus den Experimenten von (a) gegen den CO-Partialdruck mit Anpassungsfunktion an alle Messpunkte nach $tof[s^{-1}] = A \cdot p_{CO}^y [bar]$ (Ergebnis: $A = 3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$, $y = -0.4676 \pm 0.035$).

Unter der Annahme eines konstanten H_2 -Partialdrucks kann man die Reaktionsrate in Abhängigkeit des CO-Partialdrucks formulieren:

$$r = k_{p_{H_2}} \cdot p_{CO}^y \quad (\text{Gleichung 45}).$$

Es wurde eine Anpassung der Messdaten nach folgender Form durchgeführt [rote Anpassungsfunktion in Abbildung 80, (b)]:

$$tof[s^{-1}] = A \cdot p_{CO}^y [bar] \quad (\text{Gleichung 46}).$$

Man erhält: $y = -0.4676 \pm 0.035$ aus der Anpassung der Messpunkte der Experimente 2, 3 und 4 zusammen mit den korrigierten Messwerten von Experiment 1 und 5 [Abbildung 80, (b)]. Palmer und Vroom^[174] untersuchten die Methanbildungsrate an polykristallinen Co-Folien bei 277 °C und einem konstanten Gesamtdruck von 4 mbar in Abhängigkeit des H_2 -zu-CO-Verhältnisses. Es wurde eine von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit abweichende Abhängigkeit vom CO-Partialdruck gefunden. Bis zu einem CO-Anteil von $\leq 0.6 \%$ ($H_2 : CO = 167 : 1$) stieg die tof zunächst entsprechend einer Kinetik erster Ordnung bezüglich CO an. Der Grund ist möglicherweise, dass aufgrund der hohen Temperatur und des niedrigen Gesamtdrucks bei geringen CO-Anteilen kaum CO auf der Oberfläche adsorbierte. Bis zu einem CO-Anteil von 4 % ($H_2 : CO = 25 : 1$) blieb die Rate dann in etwa konstant, statt, wie in der vorliegenden Arbeit, abzufallen. Möglicherweise waren auch hier niedrige Bedeckungsgrade aufgrund der hohen Temperatur und des niedrigen Drucks verantwortlich. Bei geringen Bedeckungen fand keine Verdrängung des Oberflächenwasserstoff durch

adsorbiertes CO statt, weswegen die Rate nicht mit steigendem CO-Druck fiel (siehe hierzu die Diskussion weiter unten). Wurde der CO-Anteil weiter erhöht, fiel die Produktbildungsrate rapide und irreversibel ab. Dies war der Vergiftung der Katalysatoren geschuldet, ein Phänomen, das auch in dieser Arbeit beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.2.3). Der repräsentative von Ribeiro *et al.*^[176] aus verschiedenen experimentellen Studien angepasste Potenzausdruck lieferte $\gamma = -0.2$ (Gleichung 40). Der in der vorliegenden Arbeit gefundene negative Exponent für die CO-Partialdruckabhängigkeit ($\gamma = -0.4676 \pm 0.035$) stimmt damit qualitativ überein. Die schwächere Abhängigkeit der Rate vom CO-Druck bei Ribeiro *et al.*^[176] erklärt sich womöglich dadurch, dass bei den dort betrachteten höheren Drücken und Konversionen andere Effekte, wie eine sich ändernde Bedeckung der Oberfläche mit Produktmolekülen der Reaktion, eine größere Rolle spielen.

In einer SSITKA-Studie an Kohlenstoff-Nanoröhrchen-geträgerten Co-Nanopartikeln wurde aus dem Verhalten in Abhängigkeit der Eduktgaspartialdrücke gefolgert, dass die Reaktionsrate vor allem Anderen von der Verfügbarkeit von Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche abhängt.^[22] Ein solcher Zusammenhang könnte auch die in dieser Arbeit gefunden Parameterabhängigkeiten erklären. H₂ und CO adsorbieren kompetitiv auf der Cobaltoberfläche.^[89] Ein erhöhter CO-Partialdruck senkt somit den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Wasserstoff. Folglich enthält der Potenzausdruck für die Reaktionsrate den CO-Druck mit negativem Exponenten. (Der H₂-Druck muss konsequenterweise mit positivem Exponenten enthalten sein.) Im Folgenden soll daher versucht werden, eine Korrelation zwischen den gemessenen Produktbildungsraten und den zugehörigen H- und CO-Bedeckungsgraden auf der Oberfläche zu formulieren.

Für die Abschätzung der Bedeckungsgrade θ_H und θ_{CO} aus den Partialdrücken p_{H_2} und p_{CO} kann dem Vorgehen von Johannson *et al.*^[261] gefolgt werden. Da die *tof* ($\approx 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) im betrachteten Bereich stets mehrere Größenordnungen unterhalb der Auftreffrate ($Z_w = 10^3 \text{ s}^{-1}$ bei $p = 10^{-2} \text{ mbar}$) liegt, kann ein Einfluss der Reaktion auf die Bedeckungsgrade vernachlässigt werden. Angenommen wird Adsorption und Desorption 1. Ordnung für CO und 2. Ordnung für H₂. Im Gleichgewicht gilt unter der Annahme von Langmuirisothermen für beide Gase:

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{CO} p_{CO}} \quad (\text{Gleichung 47}),$$

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} p_{CO}}{1 + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{CO} p_{CO}} \quad (\text{Gleichung 48}).$$

Um auf korrekte Einheiten zu kommen sind die Drücke auf $p^0 = 1 \text{ bar}$ normiert. Die Gleichgewichtskonstanten K_H und K_{CO} berechnen sich zu:

$$K_i = e^{\frac{-\Delta G_i^\ominus}{RT}}; i = \text{H}_2, \text{CO} \quad (\text{Gleichung 49}),$$

mit:

$$\Delta G_{\text{H}_2}^\ominus = \Delta H_{\text{ad,H}_2}^\ominus - T\Delta S_{\text{H}_2}^\ominus \quad (\text{Gleichung 50}),$$

$$\Delta G_{\text{CO}}^\ominus = \Delta H_{\text{ad,CO}}^\ominus - T\Delta S_{\text{CO}}^\ominus \quad (\text{Gleichung 51}).$$

Unter der Annahme, dass adsorbierte Teilchen keine angeregten Freiheitsgrade und somit eine Entropie von Null besitzen können die Entropieänderungen $\Delta S_{\text{H}_2}^\ominus = -145.2 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ und $\Delta S_{\text{CO}}^\ominus = 212.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ aus den Gasphasenentropien^[262] berechnet werden:

$$\Delta S_{493 \text{ K}}^\ominus = -(S_{298 \text{ K}}^\ominus + C_p \cdot \ln \frac{493 \text{ K}}{298 \text{ K}}) \quad (\text{Gleichung 52}).$$

Vor allem die Annahme eines vernachlässigbar kleinen Beitrags der Entropie im adsorbierten Zustand ist jedoch fraglich. Anstelle der Adsorptionsenthalpien $\Delta H_{\text{ad},i}^\ominus$ werden bei Johansson *et al.*^[261] Adsorptionsenergien $E_{\text{H}_2} = 78 \text{ kJ/mol}$ und $E_{\text{CO}} = 131 \text{ kJ/mol}$ eingesetzt, was aber nur einen geringfügigen Unterschied ausmacht. (Es muss lediglich berücksichtigt werden, dass Adsorptionsenergien bei exothermer Adsorption positiv gerechnet werden.) Vor allem aufgrund der Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad sind die tatsächlichen Adsorptionsenergien ohnehin nicht bekannt und es lassen sich mit dieser Abschätzung bestenfalls allgemeine Trends, weniger absolute Werte der Bedeckungsgrade ermitteln. Da in die Berechnung der Bedeckungsgrade nicht der Platzbedarf eines Adsorptionsplatzes eingeht, erhält man keine absoluten, sondern relative Bedeckungsgrade $\theta/\theta_{\text{max}}$, also die Bedeckung als Anteil der möglichen Maximalbedeckung. Abbildung 81 stellt die damit berechneten relativen Bedeckungsgrade θ_{H} und θ_{CO} in Abhängigkeit des CO-Partialdrucks den zugehörigen Methanbildungsraten gegenüber. Wie bereits in Abbildung 80 (b) gezeigt, sanken die gemessenen *tof*-Werte (schwarze Punkte in Abbildung 81, der Verlauf wird zusätzlich durch eine schwarze gestrichelte Kurve verdeutlicht) bei steigendem CO-Partialdruck (und konstantem H_2 -Partialdruck). Die zugehörigen Bedeckungsgrade an CO (grüne Punkte) und H (orange Punkte) wurden aus den bekannten Reaktionsparametern wie oben beschrieben nach Johansson *et al.*^[261] berechnet (die gestrichelten Kurven sollen auch hier die Verläufe hervorheben). Der mit zunehmendem CO-Partialdruck fallenden experimentellen *tof* stehen somit ein steigender berechneter CO-Bedeckungsgrad und ein fallender H-Bedeckungsgrad gegenüber. Das qualitative Verhalten bestätigt also die Annahme, die Verfügbarkeit von Wasserstoff auf der Oberfläche sei ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Betrachtet man das Verhalten quantitativ erhält man jedoch eine starke Änderung der *tof* bei relativ geringer Änderung im H-Bedeckungsgrad. Während im betrachteten Bereich θ_{H} um

lediglich etwa ein Drittel von 0.21 auf 0.14 abfällt, fällt die tof um etwa 82 % von 0.0413 s^{-1} auf 0.0074 s^{-1} ab.

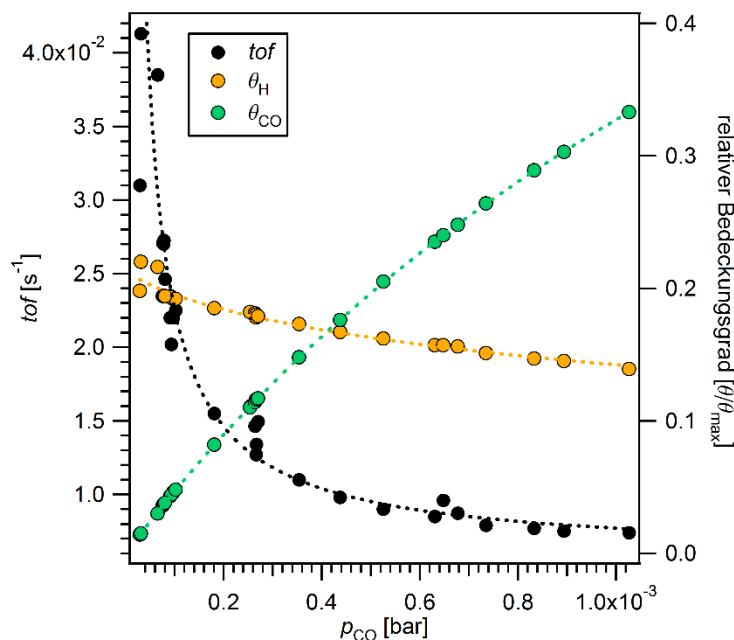


Abbildung 81: Darstellung der tof und der Bedeckungsgrade von adsorbiertem H und CO in Abhängigkeit des CO-Partialdrucks bei 220°C Reaktionstemperatur und $13.3 - 17.2 \text{ mbar}$ Gesamtdruck. Gepunktete Linien verdeutlichen den Verlauf zwischen einzelnen Datenpunkten. Die zugehörigen Experimente sind in den Ausführungen zu Abbildung 80 dargestellt.

Ein möglicher Grund für die Abweichung ist, dass die Vernachlässigung der Entropie im adsorbierten Zustand bei Johannson *et al.*^[261] eine unzulässige Vereinfachung darstellt. Es soll daher noch ein weiterer Ansatz zur Berechnung der Bedeckungsgrade verfolgt werden. So lassen sich die Gleichgewichtskonstanten auch durch einen kinetischen Ansatz aus dem Verhältnis von Adsorptions- zu Desorptionsrate berechnen (siehe Kapitel 4.1.5; $S_0(\text{H}_2) = 0.1$ ^[92]). Die Drücke in Gleichung 47 und Gleichung 48 sind dann in der Einheit Pa einzusetzen. Zur Berechnung der relativen Bedeckungsgrade wird außerdem der Platzbedarf eines adsorbierten Teilchens bei Vollbedeckung benötigt (Gleichung 21). Für CO wird im betrachteten Parameterraum als Maximalbedeckung die voll ausgebildete $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ -Überstruktur angenommen ($\theta_{\text{CO}} = 3/7 \text{ ML}$).^[80] Es folgt $A_{\text{Ad}}(\text{CO}) = 1.26 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Für den Platzbedarf eines H-Atoms wird als einzige literaturbekannte Überstruktur die (2×2) -Struktur mit $\theta_{\text{H}} = 1/2 \text{ ML}$ angenommen [$A_{\text{Ad}}(\text{H}) = 1.08 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$].^[92] Die so erhaltenen Bedeckungsgrade weichen stark von den nach Johannson *et al.*^[261] berechneten Werten ab, weisen aber zumindest qualitativ das gleiche Verhalten auf (Abbildung 82). Die absoluten Änderungen sind jedoch nun marginal. Es herrscht über den betrachteten CO-Partialdruckbereich im Wesentlichen Vollbedeckung für CO und nahezu keine Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff.

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, wie sinnvoll die angenommenen Adsorptionsenergien für die hier betrachtete Problemstellung sind. Bei Johansson *et al.*^[261] enthält das Gasgemisch lediglich 10 ppm CO bei einem Gesamtdruck von 1 bar. Dies resultiert in einem hohen H- und einem niedrigen CO-Bedeckungsgrad. Somit ist die Annahme einer niedrigen Adsorptionsenergie für H₂ und einer hohen Adsorptionsenergie für CO sinnvoll, da bei steigenden Bedeckungsgraden in der Regel die Repulsion zwischen den Adsorbat-Teilchen die Adsorptionsenergie zunehmend herabsenkt.

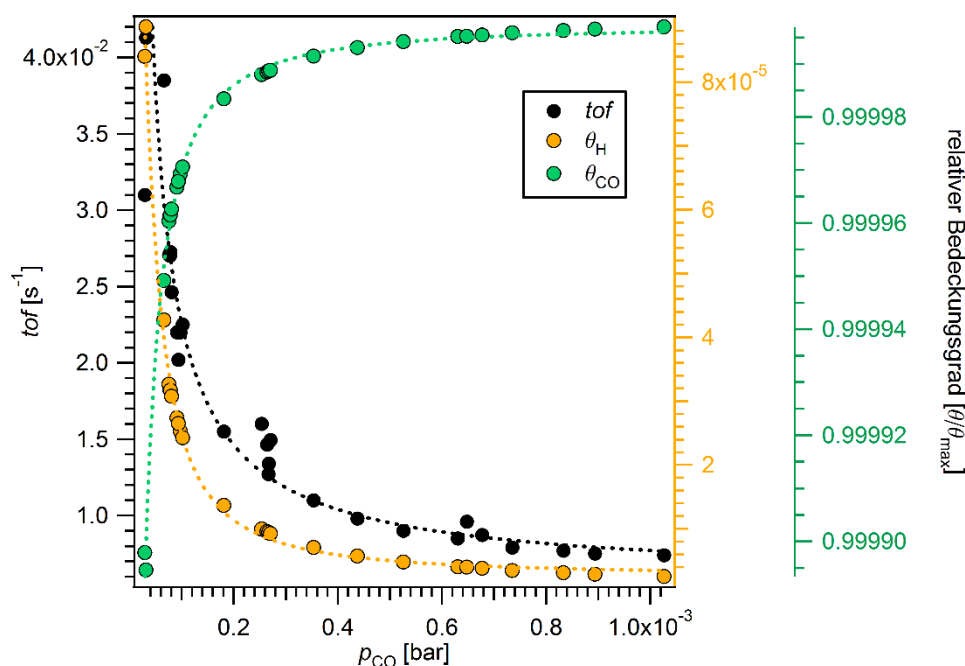


Abbildung 82: Darstellung der tof und der Bedeckungsgrade von adsorbiertem H und CO in Abhängigkeit des CO-Partialdrucks bei 220 °C Reaktionstemperatur und 13.3 – 17.2 mbar Gesamtdruck. Berechnung nach kinetischem Ansatz unter Verwendung der bei Johansson angegebenen Adsorptionsenergien. Gepunktete Linien verdeutlichen den Verlauf zwischen einzelnen Datenpunkten. Die zugehörigen Experimente sind in den Ausführungen zu Abbildung 80 dargestellt.

Für die hier betrachteten Bedingungen sind möglicherweise andere Energien zu wählen. Huesges und Christmann^[92] erhielten für Wasserstoff bei hohen Bedeckungen für den Haupt-Desorptionspeak $E_{H_2} = 90.3$ kJ/mol. Aus eigenen in dieser Arbeit nicht präsentierten Experimenten ging hervor, dass sich die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Überstruktur von CO bei einer Temperatur von 220 °C in reiner CO-Atmosphäre etwa ab einem Grenzdruck von 0.05 mbar bildet und mindestens bis 0.85 mbar stabil bleibt.^[248] Für Vollbedeckung ab 0.05 mbar bei 220 °C folgt aus dem kinetischen Ansatz $E_{CO} \approx 100$ kJ/mol. Als Ergebnis erhält man schließlich die in Abbildung 83 dargestellten relativen Bedeckungsgrade. θ_H fällt nun um 95 % von 0.42 auf 0.02 ab. In gleichem Maße steigt θ_{CO} (von 0.56 auf 0.98). Wasserstoff wird somit bei steigendem CO-Partialdruck von CO von der Oberfläche verdrängt. Die Oberfläche ist stets

nahezu vollständig besetzt. Dies erscheint physikalisch sinnvoll, da, wie erwähnt, schon in 0.05 mbar CO bei 220 °C mit der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur „Vollbedeckung“ im STM beobachtet wurde. Zudem passt nun der Verlauf der Bedeckungsgrade auch quantitativ gut zu dem Verlauf der *tof*. Auch da die ungewissen Adsorptionsentropien hier nicht in die Berechnung einfließen und zudem sinnvolle Annahmen für die Adsorptionsenergien getroffen wurden, sollte es sich hierbei um das akkurateste der vorgestellten Modelle handeln.

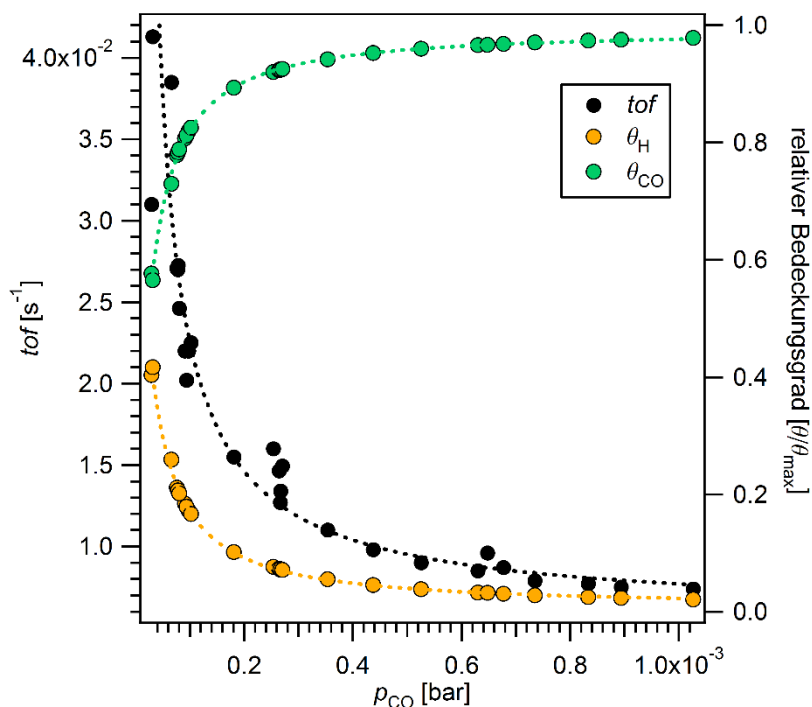


Abbildung 83: Darstellung der *tof* und der Bedeckungsgrade von adsorbiertem H und CO in Abhängigkeit des CO-Partialdrucks bei 220 °C Reaktionstemperatur und 13.3 – 17.2 mbar Gesamtdruck. Berechnung nach kinetischem Ansatz und unter Annahme sinnvoller Adsorptionsenergien ($E_{H_2} = 90.3$ kJ/mol, $E_{CO} = 100$ kJ/mol). Gepunktete Linien verdeutlichen den Verlauf zwischen einzelnen Datenpunkten. Die zugehörigen Experimente sind in den Ausführungen zu Abbildung 80 dargestellt.

Die vorangegangenen Ausführungen veranschaulichen zwar die Schwierigkeiten in Überlegungen zur Berechnung exakter Oberflächenbedeckungen. Mindestens qualitativ lässt sich jedoch durchaus die Idee der Verfügbarkeit von Oberflächenwasserstoff als Geschwindigkeits-bestimmender Faktor bestätigen. Dies liefert eine schlüssige Erklärung für die negative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CO-Partialdruck.

4.2.5 Unterstützende Analytik

Um zusätzliche Informationen über den Zustand der aktiven Oberfläche zu erhalten, wurden die im Testreaktor eingesetzten Modellkatalysatoren anhand unterschiedlicher analytischer Methoden untersucht. Mit Hilfe von *ex situ*-XPS sollte der chemische Zustand der Oberfläche in Abhängigkeit verschiedener Vorbehandlungen beschrieben werden. Mit den Methoden der Temperatur-programmierten CO-Desorption, der BET-Messung und der Rasterelektronenmikroskopie sollten Größe und Topographie der Oberfläche bestimmt werden. Die zentrale Frage gilt dabei dem Wirkungsmechanismus der Aktivierung der Katalysatoren: Inwieweit lässt sich die aktive Oberfläche mit der einkristallinen Co(0001)-Oberfläche vergleichen? Das folgende Kapitel präsentiert die erhaltenen Ergebnisse.

4.2.5.1 XPS

Mit der XP-Spektroskopie würde im Prinzip ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Proben zur Verfügung stehen. Allerdings müssen die im Testreaktor eingesetzten Proben nach den Reaktionen in die XPS-Kammer (Kapitel 2.2.4) transferiert werden, wobei sie kurzzeitig mit Luft in Kontakt kommen. An Luft kommt es zur partiellen Oxidation der Oberfläche sowie zur Anlagerung von Verunreinigungen, wie Carbonaten oder anderen Kohlenstoff-haltigen Verbindungen. Die Effekte wurden bereits unter Kapitel 4.1.3 beschrieben. XP-spektroskopische Untersuchungen der am Reaktor eingesetzten Proben können daher nur in sehr eingeschränktem Maße verwertbare Aussagen liefern. Nichtsdestotrotz konnten einige ergänzende Informationen erhalten werden.

So bestätigen XP-Spektren einer Co-Folie ($A = 2 \text{ cm}^2$) nach Oxidation [$t = 2 \text{ min}$, $p(\text{O}_2) = 0.5 - 2 \text{ mbar}$] bei 600°C die erwartete Bildung einer Oxidschicht. Die Oxidschicht war so dick, dass auch nach 30 min Ar-Sputtern kein metallisches Cobalt gemessen wurde (Abbildung 84). Die Quantifizierung unter Annahme einer gleichmäßigen Elementverteilung ergab ein Verhältnis $\text{Co} : \text{O} = 1.1 : 1$ (53 % Co, 47 % O). Es handelte sich daher sehr wahrscheinlich um Cobalt(II)oxid (siehe auch Kapitel 4.1.3). Ein identisches Bild ergab sich nach analoger Oxidation eines einkristallinen Co(0001)-Films ($A = 1 \text{ cm}^2$), jedoch bei einer Temperatur von 400°C (nicht gezeigt).

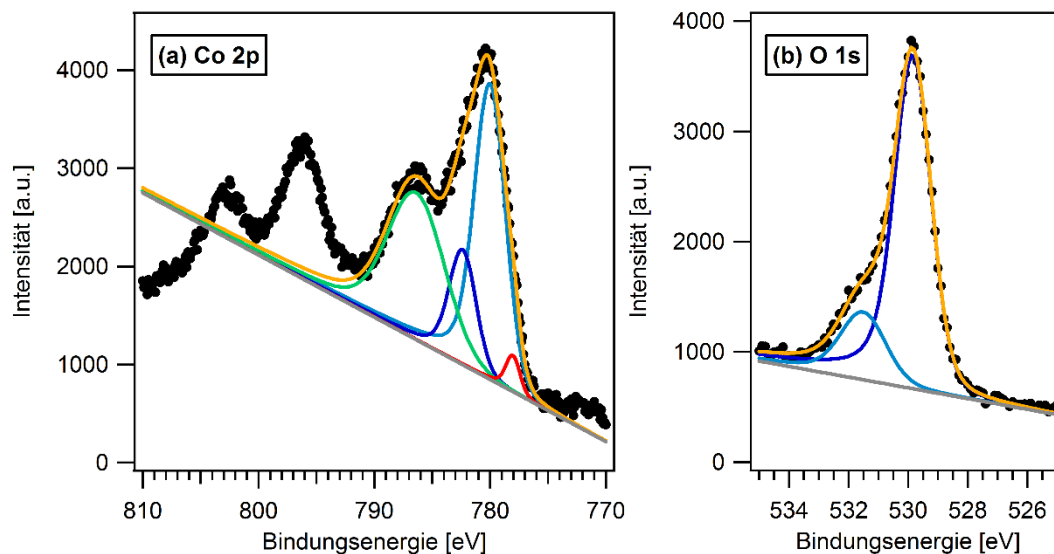


Abbildung 84: XP-Spektren mit Anpassungsfunktionen der bei 600 °C oxidierten [$t = 2$ min; $p(\text{O}_2) = 0.5 - 2$ mbar) Cobalt-Folie ($A = 2 \text{ cm}^2$) nach 30 Minuten Ar-Sputtern. (a) Co 2p-Region mit Hauptpeak (hellblau) bei 799.9 eV. (b) O 1s-Region mit Peaks bei 529.8 eV (dunkelblau, Anteil: 81 %) und 531.5 eV (hellblau, Anteil: 19 %). Die Quantifizierung unter Annahme einer gleichmäßigen Elementverteilung ergab ein Verhältnis Co : O = 1.1 : 1 (53 % Co, 47 % O).

Abbildung 85 zeigt eine Übersicht der Co 2p-, O 1s- und C 1s-Spektren aller weiteren relevanten, XP-spektroskopisch untersuchten Probenzustände. Es soll aus den genannten Gründen nur eine knappe, weitgehend qualitative Betrachtung vorgenommen werden. Im Co 2p-Signal konnte zwischen metallischer und oxidischer Erscheinungsform differenziert werden (Abbildung 41). Oxidisch bedeutete hier CoO, $\text{Co}(\text{OH})_2$ oder eine Mischform. Ein metallischer Anteil zeigte sich durch eine Schulter bei einer Bindungsenergie von 778 eV. Im O 1s-Spektrum konnten zwei Spezies unterschieden werden, nämlich Hydroxid bei etwa 531.5 eV und Oxid bei etwa 529.5 eV. (Zur Zuordnung der Signale wird auf Kapitel 4.1.3 verwiesen) Im C 1-Spektrums konnte zwischen vornehmlich carbidischen und C_{1-2}H_x -Spezies mit Bindungsenergien unterhalb von 284 eV,^[77, 109, 110, 120, 121, 134, 241] Carbonat^[244] bei etwa 290 eV und einer dritten Spezies im Bereich um 285 eV unterschieden werden. Im Bereich um 285 eV kann es sich zum Beispiel um Graphen aber auch um diverse Kohlenwasserstoffe gehandelt haben.^[77, 112, 118, 134]

In den Spektren der unbehandelten Folie (Spektren 1) wurden große C- und O-Signale und nur ein vergleichsweise kleines Co-Signal gemessen. Die unbehandelte Folie war offensichtlich stark oxidiert und zusätzlich mit einer dicken Schicht von Verunreinigungen bedeckt. Die durch Sputtern (etwa 1 h) in der XPS-Kammer, das heißt ohne Luftkontakt, gereinigte Folie (Spektren 2) zeigte metallisches Cobalt, keinen Sauerstoff und nur noch geringe Mengen Kohlenstoff. Bereits nach 15 min Luftkontakt zeigte sich eine starke Reaktion der Oberfläche (Spektren 3) mit der Atmosphäre (siehe auch Kapitel 4.1.3). Im Co 2p-Spektrum dieses Zustandes zeigte sich bis auf eine verbleibende Schulter des Metallpeaks (bei 778 eV) eine weitgehend oxidierte Oberfläche. Entsprechend wurden große Mengen Sauerstoff gemessen.

Gleichzeitig waren auch Veränderung im C 1s-Spektrum zu sehen. Daraus wird deutlich, wie stark der Einfluss des Luftkontakts auf die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche die XP-spektroskopischen Möglichkeiten einschränkt.

Die durch Oxidation und Reduktion frisch aktivierte Folie (Spektren 4) zeigte eine oxidierte Oberfläche und Verunreinigungen durch Kohlenstoff, erkennbar an den hohen Sauerstoff- und Kohlenstoffpeaks (die aber, wie erwähnt, im Wesentlichen eine Folge des Luftkontakts sein können). Ähnlich verhielt sich die Folie, welche in der Aktivierung im letzten Reduktionsschritt mit H_2 bei 600 °C, nicht bei 290 °C, behandelt wurde (Spektren 5). Wie oben beschrieben, zeigten diese bei 600 °C reduzierten Folien kaum katalytische Aktivität (siehe Kapitel 4.2.2). Tatsächlich fallen in der Betrachtung der XP-Spektren Unterschiede zwischen den bei 290 °C und bei 600 °C reduzierten Proben (Spektren 4 und 5) auf. Während die O 1s-Spektren nahezu identisch waren, zeigte sich im C 1s-Spektrum nach Reduktion bei 600 °C ein etwa zweifach größerer graphitischer Peak bei einer Bindungsenergie von 285 eV (Tabelle 14). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei hoher Temperatur (600 °C) im H_2 -Gas enthaltene Kohlenstoff-haltige Verunreinigungen zur Bildung inaktiver Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche reagierten. Die bei 600 °C reduzierte Folie zeigte zudem eine etwas stärker ausgebildete metallische Schulter im Co 2p-Spektrum. Auch dies kann auf eine durch graphitischen Kohlenstoff passivierte Oberfläche hindeuten. Die Probe, die aus einer unterbrochenen katalytischen Reaktion im noch aktiven Zustand aus dem Reaktor entfernt und in die XPS-Kammer transferiert wurde (Spektren 6), zeigte eine Kohlenstoffbedeckung, die sehr ähnlich der frisch aktivierten Folie war (Tabelle 14). Es muss sich dabei jedoch trotz gleicher Bindungsenergie nicht um dieselbe chemische Spezies gehandelt haben (siehe Tabelle A-4 in Anhang 2). Nachdem diese Probe 5 min gesputtert wurde (Spektren 7) war bereits eine deutliche metallische Schulter im Co 2p-Spektrum zu sehen. Bei der aktiven Oberfläche handelte es sich somit nicht um ein mehrere atomare Lagen dickes Oxid. Die über Nacht im Batchmodus reagierte und somit durch die lange Reaktionsdauer weitgehend inaktive Folie (Spektren 8) wies im Vergleich mit der aktiven Folie (Spektren 6) keine signifikanten Unterschiede auf.

Es lässt sich also feststellen, dass die Oxidschicht der oxidierten Probe die Einflüsse der allein dem Lufteinfluss geschuldeten Oxidation weit überstieg. Alle weiteren Proben zeigten eine teilweise Oxidation der Oberfläche, welche höchstwahrscheinlich durch den Transport an Luft verursacht war. Dieser Umstand verhinderte in großen Teilen die Verknüpfung von Vorbehandlung der Probe mit dem chemischen Zustand der Oberfläche. Man erhielt jedoch nach „falscher“ Aktivierung, also nach Aktivierung bei einer Temperatur von 600 °C im finalen Reduktionsschritt, eine etwa doppelt so große Menge an graphitischem Kohlenstoff, wie nach Aktivierung bei 290 °C in der letzten Reduktion. Dies deutet möglicherweise darauf hin, dass die geringere Aktivität nach Hochtemperatur-Reduktion auf eine Verkokungsreaktion während der Reduktion zurückzuführen ist. Kohlenstoff-haltige Verbindungen im H_2 bilden

möglicherweise erst bei sehr hohen Temperaturen inaktive C-Spezies auf der Cobaltoberfläche.

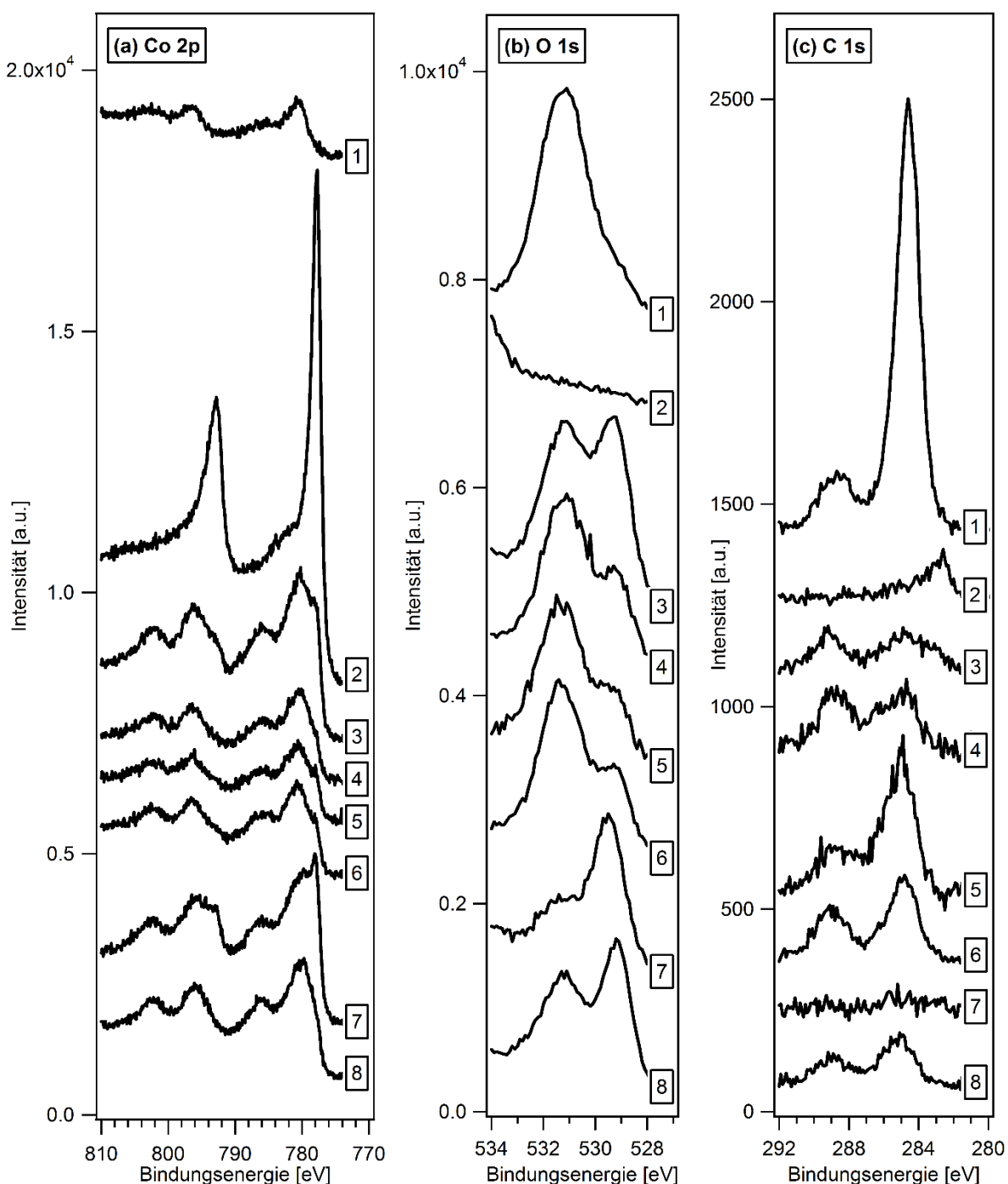


Abbildung 85: XP-Spektren von Co 2p- (a), O 1s- (b) und C 1s-Region (c) an polykristallinen Cobalt-Folien in unterschiedlichen Zuständen. Spektren 1: Folie ohne Vorbehandlung. Spektren 2: Durch Sputtern gereinigte Folie. Spektren 3: Saubere Folie (Spektren 2) nach 15 min Luftkontakt. Spektren 4: frisch aktivierte Folie. Spektren 5: „Falsch“ aktivierte Folie mit letzter Reduktion bei 600 °C. Spektren 6: Folie in aktivem Zustand. Spektren 7: Folie in aktivem Zustand (Spektren 6) nach 5 min Sputtern. Spektren 8: „Inaktive“ Folie nach Reaktion im Batch über Nacht.

Tabelle 14: Quantifizierung ausgewählter C 1s-Spektren aus Abbildung 85, rechte Seite. Die angegebenen Mengen sind anteilig an der in der jeweiligen Messung bestimmten Gesamtmenge Co angegeben.

Spektrum	Zustand	Peak 1		Peak 2	
		BE [eV]	Anteil [%Co]	BE [eV]	Anteil [%Co]
4	frisch aktiviert	285.1	30	288.7	25
5	„falsch“ aktiviert	285.1	65	288.5	29
6	aktiv nach Reaktion	284.9	33	289.0	21

Ein weiteres untersuchtes Element war Schwefel, der als starkes Katalysatorgift in der Fischer-Tropsch Synthese gilt.^[32] Dazu wurden in den XPS-Messungen jeweils Detailspektren der S 2p-Region aufgenommen. In zwei Fällen wurde Schwefel mit einer Bindungsenergie des S 2p_{3/2}-Peaks von 162 eV detektiert. Es handelte sich dabei um eine sulfidische Spezies.^[247] Abbildung 86 zeigt die zugehörigen Spektren der S 2p-Region. Auf der inaktiven Folie nach Reaktion über Nacht wurden, bezogen auf Cobalt, etwa ¼ ML Schwefel gemessen (Abbildung 86, Spektrum 1). Es ist durchaus möglich, dass der eingesetzte H₂ (Reinheit 99.999 Vol.%, *Linde* Stahlflasche) relevante Mengen schwefelhaltiger Verunreinigungen enthielt und diese für die Deaktivierung des Katalysators verantwortlich waren. Der H₂ wurde nicht im Rahmen dieser Arbeit eingekauft. Nachträglich ließ sich nicht mehr ermitteln, ob dieser H₂ einer Tieftemperaturreinigung, also einer effektiven Entschwefelung zugeführt wurde. Für den nach der nominellen Reinheit identischen H₂ der Firma *Linde* in der Druckgasdose (*Linde Minican*) konnte ein Schwefeleinfluss an einkristallinen Co(0001)-Proben im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden (Kapitel 4.3.4).

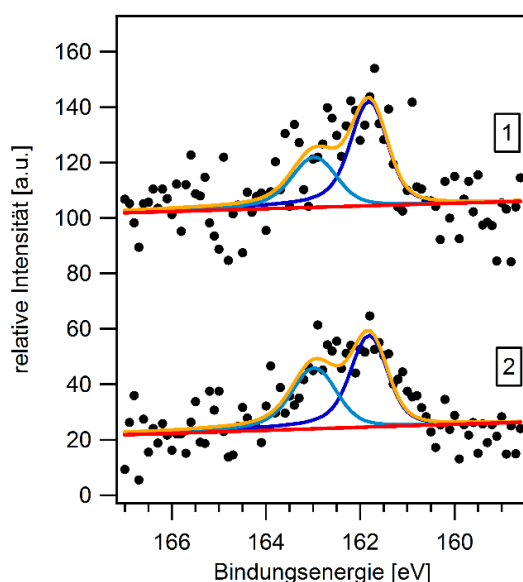


Abbildung 86: XP-Spektren der S 2p-Region mit Anpassungsfunktion und Intensitätskorrektur auf eine gemeinsame Integralintensität des Co 2p-Peaks. Die Quantifizierung ergibt je ¼ ML bezogen auf Cobalt. 1: Weitgehend deaktivierte Probe nach Reaktion im Batch über Nacht. 2: Unbehandelte Folie nach etwa 20 min Ar-Sputtern. Der Co 2p-Peak besitzt in diesem Zustand eine noch weitgehend oxidische Form.

Etwa die gleiche Menge Sulfid wurde jedoch auch auf einer zuvor unbehandelten Co-Folie nach etwa 20 min Ar-Sputtern detektiert (Abbildung 86, Spektrum 2). Ein Zusammenhang zwischen dem detektieren Schwefel und der Deaktivierung kann somit an dieser Stelle nicht nachgewiesen werden. Dies soll in zukünftigen Experimenten unter Verwendung von H_2 mit höherer Reinheit am Testreaktor untersucht werden.

Weiter wurden in einigen Fällen Detailspektren der Cl 2p- und der Ni 2p-Region gemessen (nicht gezeigt). Cl wurde als mögliches Katalysatorgift in Betracht gezogen und ist vermutlich in Spuren als Verunreinigung in der Co-Folie enthalten.^[36] Durch Reaktion von CO mit der Stahloberfläche der Apparatur können sich Ni-Carbonyle bilden, welche schließlich zur Abscheidung von Ni auf der Probe führen könnten. Chlor und Nickel wurden jedoch sowohl in Übersichtsspektren als auch in Detailmessungen nie XP-spektroskopisch detektiert.

Ein Problem, welches die einkristallinen Co(0001)-Filme betreffen kann, ist eine Entnetzung von der Unterlage. Dadurch tritt partiell die unter dem Metall liegende YSZ-*buffer*-Schicht an die Oberfläche. Im XPS würde dann Zr nachgewiesen werden. In Messungen an unbehandelten einkristallinen Filmen wurde im Übersichtsspektrum kein Zirkonium detektiert. Der aktivierte und auch der oxidierte [$T = 400\text{ °C}$, $t = 2\text{ min}$, $p(O_2) = 0.5 - 2\text{ mbar}$] Film zeigten hingegen Zr bereits im Übersichtsspektrum (nicht gezeigt). Im Detailspektrum (Abbildung 87) wurde eine Bindungsenergie des Zr 3d_{5/2}-Peaks von 181.9 eV bestimmt, was zu ZrO₂ passen würde.^[244] Bezogen auf Cobalt wurden 2 % Zr auf dem aktivierten Film (Abbildung 87, Spektrum 1) und 18 % Zr auf dem oxidierten Film (Abbildung 87, Spektrum 2) bestimmt. Dies deutet in beiden Fällen auf teilweise Entnetzung, allerdings in unterschiedlich starker Ausprägung hin. Während der Aktivierung der Filme kam es demnach zu starken strukturellen Änderungen. Dies steht möglicherweise auch mit der vergleichsweise ausgeprägten Deaktivierung der Filme in Verbindung (Tabelle 12). Ein möglicher Einfluss der Oxid-Unterlage verkompliziert die Interpretation der Experimente an Co-Filmen. Gleichzeitig bietet sich hier möglicherweise ein einfacher Weg, in zukünftigen Experimenten ein Oxid-geträgertes Modellsystem zu untersuchen.

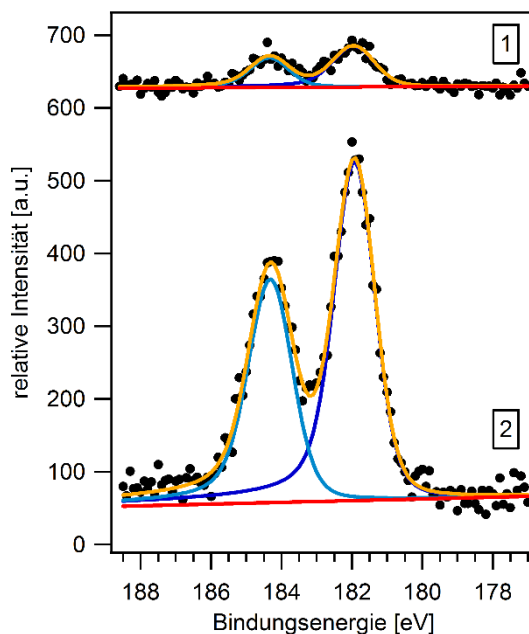


Abbildung 87: XP-Spektren der Zr 3d-Region auf einkristallinen Co(0001)-Filmen mit Anpassungsfunktion und Intensitätskorrektur auf eine gemeinsame Integralintensität des Co 2p-Peaks auf einkristallinen Co(0001)-Filmen. Bezogen auf die gemessene Menge an Cobalt ergab die Quantifizierung 2 % Zr im Falle des aktivierten Films (Spektrum 1) und 18 % Zr im Falle des oxidierten Films ($T = 400\text{ °C}$, $t = 2\text{ min}$, $p(\text{O}_2) = 0.5 - 2\text{ mbar}$) (Spektrum 2). Bei der gemessenen Spezies handelt es sich um ZrO_2 (Bindungsenergie Zr $3d_{5/2} = 181.9\text{ eV}$).^[244]

4.2.5.2 Temperatur-programmierte CO-Desorption

Die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) kann Hinweise auf Beschaffenheit und Größe von Oberflächen liefern. Da diese Messungen im Testreaktor durchgeführt wurden, kamen hier keine Einflüsse durch Luftkontakt zum Tragen.

Für die Messungen wurde der Reaktor jeweils bei Raumtemperatur mit 0.5 mbar CO gefüllt. Anschließend wurde evakuiert und in Folge in den Flussmodus geschaltet. Dabei wurde ein Ar-Strom von 0.0763 sccm eingestellt. Eine Fraktion des den Reaktor durchströmenden Gases wurde in die QMS-Kammer geleitet und dort massenspektrometrisch analysiert. Die Reaktortemperatur wurde dann in einer weitgehend linearen Rampe bis auf etwa 600 °C erhöht. Durch die begrenzte Heizleistung des Ofens flacht die Heizrampe allerdings bei hohen Temperaturen ab (Abbildung 13). Im relevanten Temperaturbereich, in dem die Heizrampe noch weitgehend linear war, betrug die mittlere Steigung etwa 0.7 K/s. Von der Probe desorbierende Gasteilchen wurden als Funktion der Probentemperatur im QMS nachgewiesen. Durch den Ar-Fluss herrschte im Reaktor ein Druck von etwa 1.65 mbar. Unter Annahme eines idealen Gasverhaltens lässt sich bei bekanntem Fluss Q und Druck p unter Kenntnis der Geometrie des Reaktors und des nachfolgenden Rohrleitungssystems (jeweils mit Rohrdurchmesser D und Länge l) der zeitliche Versatz Δt zwischen der Desorption von der Probe (Reaktormitte) und der Detektion im QMS abschätzen:

$$\Delta t = \frac{l \cdot D^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot p}{Q \cdot R \cdot T} \quad (\text{Gleichung 53}).$$

Für Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) ergibt sich die Retentionszeit zu $\Delta t = 38 \text{ s}$. Die Temperaturen der Desorptionsmaxima wurden dadurch immer um ungefähr 27°C zu hoch bestimmt. Die nicht strenge Linearität der Heizrampe führte an dieser Stelle einen zusätzlichen, nicht bestimmten Fehler ein. Ferner war im Falle der hier verwendeten schnellen Heizrate nicht gewährleistet, dass die Proben temperatur zu jedem Zeitpunkt bereits der außen am Reaktor gemessenen Temperatur entsprach. Somit wurde womöglich die Desorptionstemperatur überschätzt. Aufgrund genannter Ungewissheiten wird im Folgenden auf eine Diskussion der Temperaturen der Desorptionsmaxima weitgehend verzichtet.

Abbildung 88 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Desorption von H_2 , H_2O , CO und CO_2 nach CO -Adsorption (0.5 mbar) bei Raumtemperatur auf einer polykristallinen Cobalt-Folie ($A = 76 \text{ cm}^2$) nach verschiedenen Vorbehandlungen. Mithilfe des Ar-Referenzflusses gelang die Quantifizierung anhand der kalibrierten QMS-Sensitivitäten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 gelistet. Angegeben ist die desorbierte Menge in Prozent einer Monolage [%ML] bezogen auf die Zahl der Co-Oberflächenatome der makroskopischen Probenoberfläche. Da die Packungsdichte der polykristallinen Proben nicht bekannt ist, wurde zur Vereinfachung als Fläche eines Adsorptionsplatzes die Fläche der $\text{Co}(0001)$ -Einheitszelle gewählt.

Die größten Mengen desorbierten jeweils von der frisch von Luft kommenden, unbehandelten Probe (TPD 1). Desorption von H_2 (zusammen 61 \%ML) und Wasser (zusammen 370 \%ML) wird erwartet, da sich an Luft $\text{Co}(\text{OH})_2$ bildet (siehe Kapitel 4.1.3). H_2 und H_2O wurden sonst nur in geringeren Mengen im TPD der frisch aktivierten Probe (TPD 2 und 4) detektiert. In der Reduktion bei 290°C wurde die Probe somit nicht vollständig reduziert. Wurde direkt im Anschluss an das TPD von der frisch präparierten Probe ein weiteres CO -TPD durchgeführt (TPD 3), desorbierte kein H_2 und kein H_2O , ebenso nicht, wenn die Probe nach Oxidation bei 600°C bei gleicher Temperatur reduziert wurde (TPD 5). Die Menge an desorbierten CO_2 korrelierte jeweils mit der Menge H_2O . Eine große Menge H_2O spricht für die Anwesenheit großer Mengen Oberflächensauerstoff, welche in Teilen mit dem für das TPD dosiertem CO unter Bildung von CO_2 entfernt wurden.^[87] Betrachtet man die CO -Desorption, erkennt man, dass auch hier die größten Mengen von der unbehandelten Probe desorbierten (160 \%ML). Das Hauptmaximum (403°C) war dabei im Vergleich zu den Hauptmaxima der anderen vier CO -Desorptionsmessungen um über 200°C zu höherer Temperatur verschoben. Korrigiert um die Retentionszeit erhält man ein Desorptionsmaximum bei etwa 376°C . Diese Temperatur scheint ungewöhnlich hoch für die Desorption von molekular adsorbierten CO . Wahrscheinlicher ist daher eine rekombinative Desorption von atomarem Sauerstoff und Kohlenstoff.^[86] Keine CO -Desorption hingegen wurde im Bereich von 190°C detektiert. Bei allen anderen Messungen hingegen (TPD 2 – 5)

lag das Hauptmaximum der CO-Desorption bei etwa 190 °C. Retentions-korrigiert entspricht dies einer Desorptionstemperatur von ungefähr 163 °C. Es handelte sich wahrscheinlich um die Desorption von molekular adsorbiertem CO. In einer UHV-Studie wurde die CO-Desorption von polykristallinem Cobalt bei einem Desorptionsmaximum von 117 °C berichtet.^[86] Die Sauberkeit der Oberfläche wurde dort durch AES bestätigt.

Von der frisch aktivierten Probe (TPD 2) desorbierten 38 %ML CO bei 190 °C. Danach wurde auf die frisch aktivierte Probe nach TPD 2 erneut bei Raumtemperatur CO-adsorbiert und thermisch desorbiert (TPD 3). Nun desorbierten lediglich 5 %ML, möglicherweise aufgrund einer verkleinerten Oberfläche durch thermisches Sintern im vorangegangenen TPD 2. Der Wirkmechanismus der Aktivierung wurde in der Literatur durch eine starke Vergrößerung der Oberfläche erklärt. Durch Oxidation bilden sich demnach Oxidkristalle und folglich eine raue Oberfläche. In der nachfolgenden Reduktion bei niedriger Temperatur wird ein thermisches Sintern verhindert. Es entsteht eine zwar metallische, nicht aber ausgeheilte, glatte sondern raue und vergrößerte Oberfläche.^[133] Nach einem erneuten Aktivierungs-Zyklus (Oxidation bei 600 °C, Reduktion bei 290 °C) desorbierten im CO-TPD (TPD 4) sogar 67 %ML CO bei 190 °C, eventuell aufgrund einer stärkeren Vergrößerung der Oberfläche als zuvor (TPD 2). Im Vorangegangenen wurde bereits erwähnt, dass die Katalysatoren nach Aktivierung unterschiedliche Anfangsaktivitäten zeigten (Tabelle 12). Nach einem Hochtemperatur-Aktivierungsschritt (Oxidation und Reduktion bei 600 °C) desorbierten hingegen lediglich 2 %ML CO. Wieder liefert thermisches Sintern eine mögliche Erklärung.

Zur Kontrolle wurden zusätzlich Blind-Messungen ohne eingesetzten Katalysator durchgeführt (nicht gezeigt). Es wurde dabei nur eine geringe Desorption gemessen und diese erst bei Temperaturen oberhalb der Desorptionsmaxima bei eingesetztem Katalysator. Ein Maximum geringer Intensität im CO-Spektrum wurde bei etwa 450 °C gemessen.

Aus den CO-Desorptionsmessungen der aktivierten Folie (TPD 2 und TPD 4) lässt sich schlussfolgern, dass nach Aktivierung eine hauptsächlich metallische Oberfläche erhalten wurde. Es desorbierte kaum H₂O, dafür große Mengen CO. Die Ergebnisse decken sich qualitativ mit Literaturdaten zur CO-Desorption von einer sauberen polykristallinen CO-Oberfläche.^[86] Die durch Desorption bestimmte Größe der Oberfläche variierte dabei von Aktivierung zu Aktivierung. Dies liefert eine mögliche Erklärung für die Streuung in den gemessenen Produktbildungsraten (Tabelle 12). Nach Reduktion bei 290 °C war die Oberfläche jedoch noch nicht vollständig reduziert, wie die Desorption größerer Mengen CO₂ vermuten lässt. Bei hohen Temperaturen (600 °C) kam es hingegen zu einer vollständigen Reduktion (TPD 5), es desorbierte nur noch wenig CO₂. Gleichzeitig wurde bei dieser Temperatur jedoch die absolute Größe an metallischer Oberfläche verringert, sodass nur wenig CO desorbierte. Als Ursache kann thermisches Sintern vermutet werden.

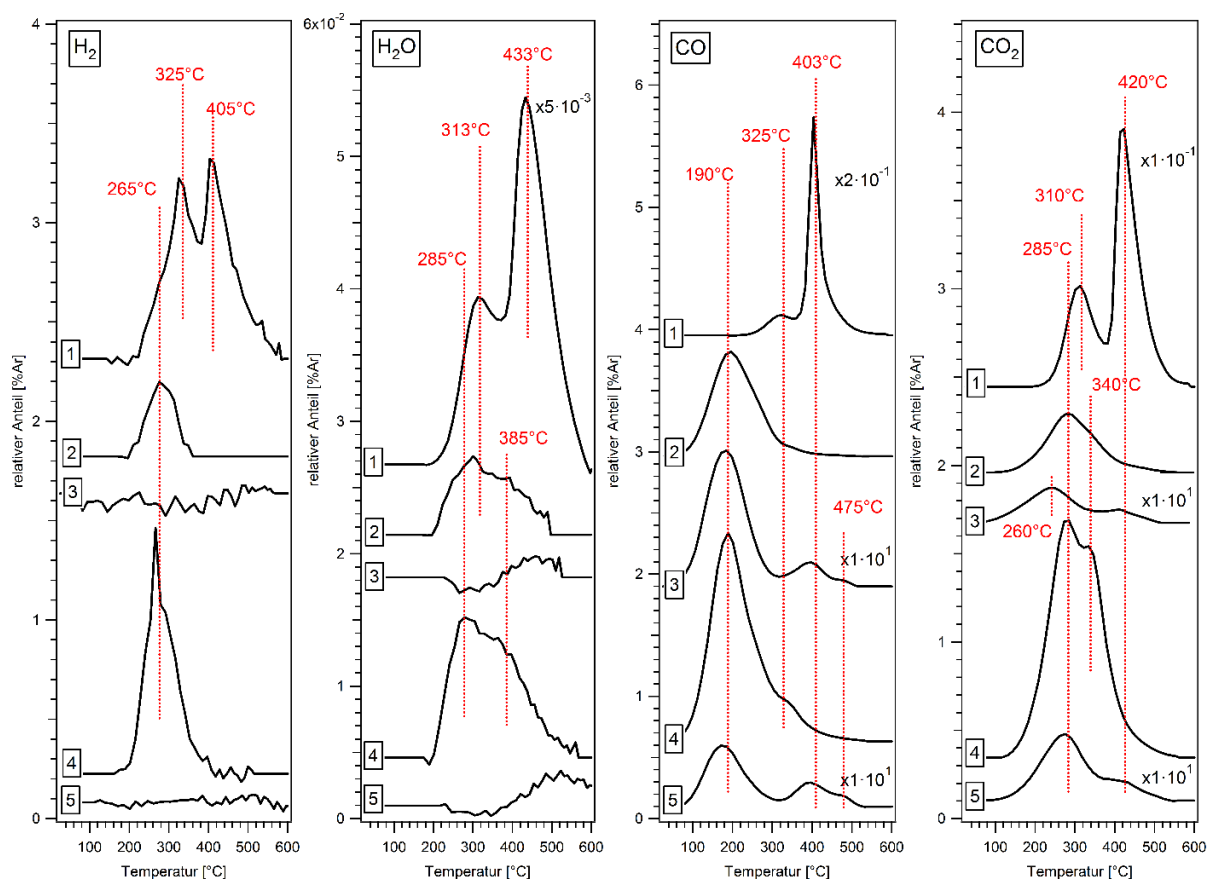


Abbildung 88: Untergrund-korrigierte CO-Desorptionsspektren der relativen Anteile an H₂, H₂O, CO und CO₂ bezüglich Argon (ohne Korrektur der Temperatur um die Retentionszeit) an einer Cobalt-Folie ($A = 76 \text{ cm}^2$) nach unterschiedlichen Vorbehandlungen (TPD 1 – 5). TPD 1: Folie direkt nach Einbau. TPD 2: frisch aktivierte Folie. TPD 3: erneutes CO-TPD nach TPD 2. TPD 4: nach einem zusätzlichen Aktivierungsschritt (Oxidation bei 600 °C, Reduktion bei 290 °C). TPD 5: nach einem Hochtemperatur-Aktivierungsschritt (Oxidation bei 600 °C, Reduktion bei 600 °C).

Tabelle 15: Auflistung der Desorptionsmaxima und der absoluten Mengen H₂, H₂O, CO und CO₂, die aus den in Abbildung 88 dargestellten Desorptionsspektren (TPD 1 – 5) bestimmt wurden.

CO-TPD	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
TPD 1	325 °C (21 %ML) 405 °C (40 %ML)	313 °C (47 %ML) 433 °C (324 %ML)	325 °C (7 %ML) 403 °C (151 %ML)	310 °C (140 %ML) 420 °C (460 %ML)
TPD 2	265 °C (10 %ML)	313 + 385 °C (4 %ML)	195 (38 %ML)	285 °C (18 %ML)
TPD 3	---	---	190 °C (5 %ML) 403 °C (1 %ML) 475 °C (0.1 %ML)	260 °C (0.3 %ML) 420 °C (1 %ML)
TPD 4	265 °C (31 %ML)	285 + 385 °C (1 %ML)	190 °C (67 %ML) 325 °C (13 %ML)	285 °C (43 %ML) 340 °C (32 %ML)
TPD 5	---	---	190 °C (2 %ML) 403 °C (1 %ML)	285 °C (2 %ML) 420 °C (0.5 %ML)

Nutzt man die Menge an desorbierten CO (Peak bei 190 °C) um Rückschlüsse auf die relativen Oberflächen zu ziehen, so ist die im letzten Reduktionsschritt bei 290 °C aktivierte Oberfläche (TPD 4, 67 %ML) im Maximalfall um den Faktor 34 im Vergleich zur der im letzten Reduktionsschritt bei 600 °C aktivierten Oberfläche (TPD 5, 2 %ML) vergrößert. Dieser Wert ist bereits nicht so weit weg, von der von Palmer und Vroom^[174] berichteten Aktivitätssteigerung um den Faktor 100. Aufgrund der zusätzlichen CO₂-Desorption (TPD 4, Gesamt: 75 %ML) kann gar vermutet werden, dass etwa die Hälfte der Oberfläche noch nicht vollständig reduziert war.

Es sprechen jedoch deutliche Argumente gegen diese einfache Annahme: Die maximal gesinterte Oberfläche hat die Größe der makroskopischen Oberfläche. Wenn man annimmt, dass die Packungsdichte vergleichbar mit der metallischen Cobaltoberfläche in (0001)-Orientierung ist, auf der der CO-Bedeckungsgrad 33 %ML beträgt,^[70] sollte zumindest eine ähnliche Menge auch auf der gesinterten polykristallinen Folie adsorbieren. Gemessen wurden hingegen nur 2 %ML (TPD 5). Das bedeutet, dass auf einem großen Teil der Oberfläche kein CO adsorbierte. Eine mögliche Begründung ist, dass sich bei hohen Temperaturen aus Verunreinigungen im Restgas eine inaktive Kohlenstoffphase bildete, welche die Oberfläche für CO-Adsorption vergiftete.^[44] In diesem Fall würde der Einfluss der Oberflächenvergrößerung für den Erfolg der Aktivierung mit finaler Reduktion bei niedriger Temperatur (290 °C) überschätzt werden. Es würde dann bei niedriger Temperatur vielmehr ein bereits während der Aktivierung stattfindendes Verkoken der Oberfläche verhindert werden. Für diese These, also gegen eine starke Vergrößerung der Oberfläche, sprechen die insgesamt geringen Mengen an desorbierten CO in den durchgeführten TPD-Messungen. Ein weiteres Argument liefert der Vergleich von TPD 2 und TPD 3. Die frisch aktivierte Folie wurde in TPD 2 bis zu einer Temperatur von 600 °C geheizt. Der Einfluss des thermischen Sinterns war aber eher gering. In TPD 3 desorbierten immer noch 5 %ML CO bei 190 °C, entsprechend einer lediglich um den Faktor 7.6 durch thermisches Sintern verkleinerten Oberfläche.

4.2.5.3 BET

Im Vorangegangenen wurden Hinweise auf eine Vergrößerung der Oberfläche bei der Aktivierung der Katalysatoren aus den desorbierten Mengen nach CO-Adsorption diskutiert. Eine zuverlässige physikalische Methode zur Bestimmung der Oberfläche bietet die BET-Messung, bei der Edelgase bei tiefen Temperaturen physisorbiert werden. Chemische Veränderungen der Probenoberfläche durch Luftkontakt während des Transports vom Reaktor zur BET-Apparatur sollten die Messergebnisse nicht beeinflussen, da die Messung auf Physisorption beruht, die relativ unabhängig von der chemischen Natur der Oberfläche ist. Messgröße ist die Druckänderung, welche durch Adsorption aus einer gegebenen Menge Gas bei konstantem Volumen hervorgerufen wird. Es sei vorweggenommen, dass sich die in dieser

Arbeit verwendeten Proben aufgrund ihrer geringen Oberfläche nur sehr bedingt für die Durchführung von BET-Messungen eigneten.

Erste Versuche, die Oberfläche einer aktivierten Folie der Abmessung 1 cm x 1 cm zu bestimmen, schlugen fehl. Weitere Messungen wurden an aktivierten Co-Folien mit makroskopischen Gesamtoberflächen von 72 cm² (eine Messung) und 76 cm² (zwei aufeinanderfolgende Messungen) durchgeführt. Abbildung 89 (a) stellt die Ergebnisse der drei BET-Messungen graphisch dar. Als Vergleichsmessung diente eine unbehandelte VA-Stahlfolie von 76 cm² makroskopischer Gesamtoberfläche (zwei aufeinanderfolgende Messungen). Die starke Streuung der Werte der Stahlfolie zeigt an, dass hier die Größe der Gesamtoberfläche im Bereich der Nachweisgrenze der verwendeten BET-Apparatur liegt. Die erste Messung lieferte keine brauchbaren Werte, die zweite Messung ist in Abbildung 89 (b) gezeigt. Die erhaltenen Oberflächen sind in Tabelle 16 gelistet. Trotz der schlechten Messdaten im Falle der Stahlfolie wurde eine durchaus plausible Gesamtoberfläche von 60 cm² erhalten. Für die aktivierten Cobalt-Folien wurden Oberflächen bestimmt, welche die makroskopische Oberfläche um den Faktor 3.4 bis 6.7 überstiegen. [Ein sehr ähnlicher Wert (Faktor 7.6) wurde im vorigen Kapitel beim Vergleich der Desorptionsmessungen TPD 2 und 3 gefunden.] Eine gewisse Oberflächenvergrößerung durch die Aktivierung scheint also tatsächlich vorzuliegen. Diese reicht aber nicht aus, um die Aktivitätssteigerung um den Faktor 100 zu erklären.^[174] Die Ergebnisse sprechen somit für eine lediglich geringfügige Vergrößerung der Oberfläche durch die Aktivierung und damit gegen einen Aktivierungsmechanismus, welcher vornehmlich auf eine Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist.

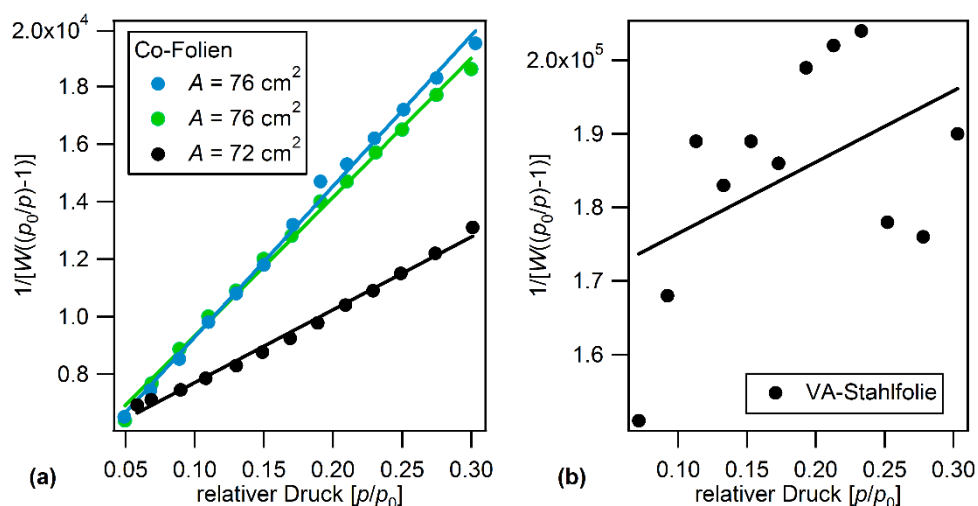


Abbildung 89: Graphische Darstellung der BET-Ergebnisse mit Messpunkten und Ausgleichsgeraden. (a) Co-Folien (alle Messungen). (b) VA-Stahl-Folie (2. Messung). Die aus den Messungen bestimmten Oberflächen sind in Tabelle 16 gelistet.

Tabelle 16: Auflistung der Ergebnisse aus BET-Messungen.

Probe	nominelle Fläche	bestimmte Fläche	Vergrößerung	Ausgastemperatur
Co-Folie	72 cm ²	480 cm ²	x6.7	0 °C
Co-Folie (1. Messung)	76 cm ²	280 cm ²	x3.7	40 °C
Co-Folie (2. Messung)	76 cm ²	260 cm ²	x3.4	-
VA-Stahlfolie (1. Messung)	76 cm ²	-	-	40 °C
VA-Stahlfolie (2. Messung)	76 cm ²	60 cm ²	x0.8	-

4.2.5.4 SEM und EDX

Mit Hilfe von SEM-Messungen wurde die Oberflächentopographie der Proben in unterschiedlichen Zuständen visualisiert. Zusätzliche EDX-Messungen ermöglichten die chemische Identifizierung des oberflächennahen Bereichs. Der Transport der Proben zwischen dem Reaktor und der Vakuumkammer des Elektronenmikroskops erfolgte an Luft. Durch Luftkontakt hervorgerufene Veränderungen in den äußeren atomaren Lagen der Probenoberfläche liegen jedoch außerhalb der Sensitivität von SEM und EDX.

Zunächst sollen die beobachteten Veränderungen im Verlauf der Katalysatoraktivierung beschrieben werden. Abbildung 90 zeigt SEM-Aufnahmen der unbehandelten Cobalt-Folie. Zu erkennen ist eine weitgehend glatte Oberfläche. Bei den parallel verlaufenden Linien handelt es sich um Walzspuren, welche dem Fertigungsprozess entstammen. EDX detektierte keine signifikanten Verunreinigungen.

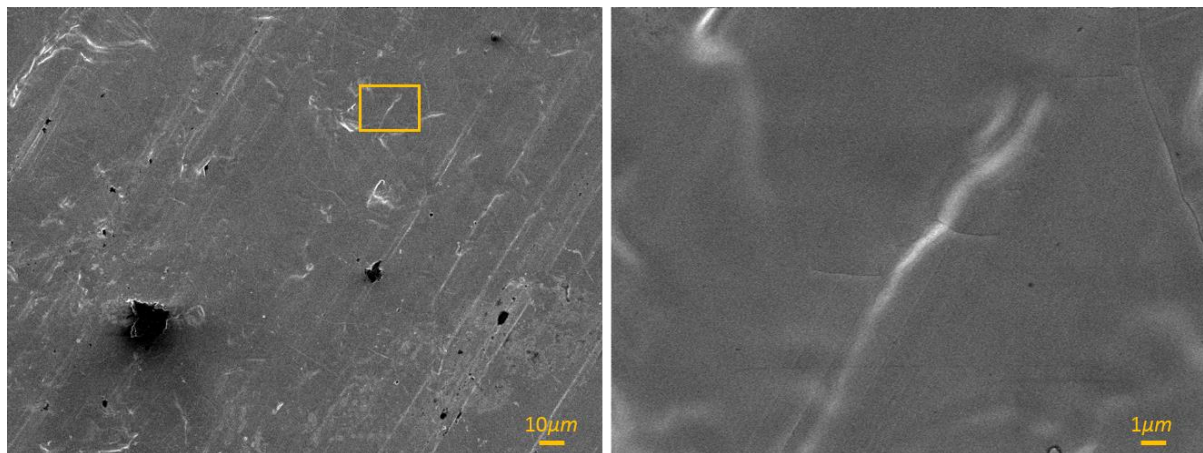


Abbildung 90: SEM-Aufnahmen der unbehandelten Cobalt-Folie. Rechts: vergrößerter Bereich aus orangefarbenem Kasten im Übersichtsbild (linke Seite).

Bilder einer Folie ($A = 2 \text{ cm}^2$) nach Oxidation bei 600 °C [$p(\text{O}_2) = 0.5 - 2 \text{ mbar}$, $t = 2 \text{ min}$] veranschaulichen die effektive Oxidbildung im Oxidationsschritt der Katalysatoraktivierung (Abbildung 91). Die Oberfläche bestand aus Kristalliten von isometrischem Habitus, deren Durchmesser sich im Bereich von etwa 100 nm bewegten. Die Intensität der O-K α -Kante im

zugehörigen EDX-Spektrum (nicht gezeigt) war hoch und lag im Bereich der Intensitäten der Hauptübergänge von Cobalt. Bei allen anderen untersuchten Probenzuständen wurde dagegen kein signifikanter Sauerstoff-Peak gemessen. Im Einklang damit ergab sich aus der massenspektrometrischen Quantifizierung der Menge an H_2O , die während der Reduktion der oxidierten Folie im Reaktor gebildet wurde, eine Oxiddicke der Größenordnung 100 nm (Kapitel 4.2.2). XPS-Messungen nach dem Abtragen einiger atomarer Lagen durch Ar-Ionen-Beschuss bestätigten ebenfalls einen oxidischen Probenzustand (Abbildung 84).

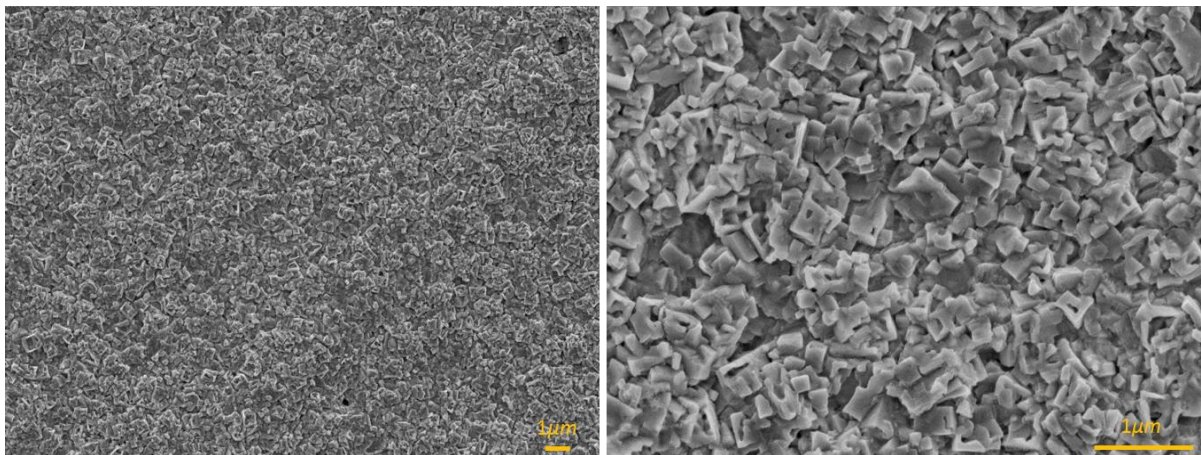


Abbildung 91: SEM-Aufnahmen einer bei 600 °C [$p(\text{O}_2) = 0.5 - 2$ mbar, $t = 2$ min] oxidierten Folie ($A = 2$ cm²).

Abbildung 92 zeigt SEM-Aufnahmen der vormals oxidierten Folie nach Reduktion in H_2 [$p(\text{H}_2) = 9$ mbar, $t = 20$ min] bei 600 °C. Zu sehen ist eine wellige Oberfläche aus stark gesinterten Kristalliten mit Größen von wenigen hundert Nanometern. Gelegentlich zeigten sich Poren mit Durchmessern im Bereich von 0.5 μm , abgebildet als dunkle Flecken im rechten Bild von Abbildung 92. Mit EDX wurden keine Verunreinigungen detektiert.

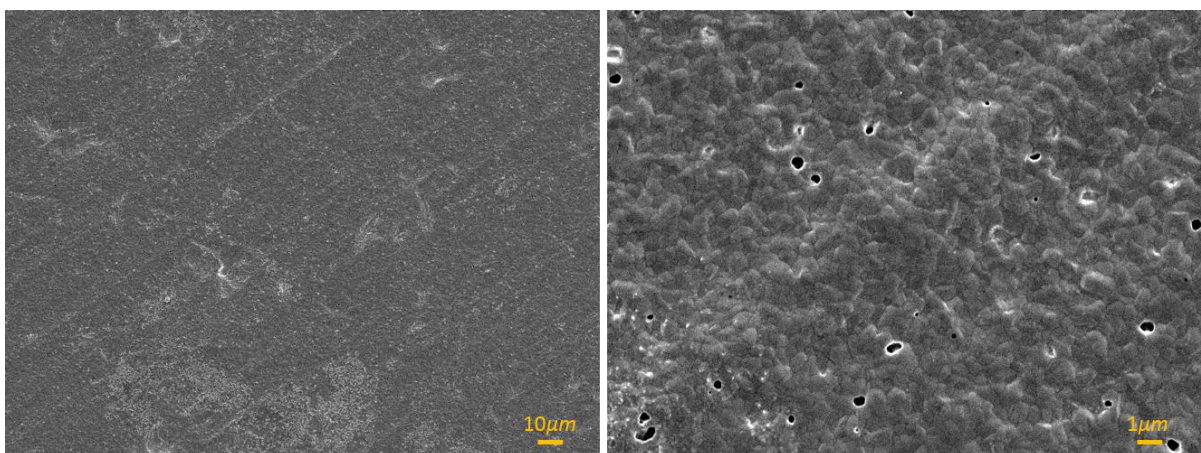


Abbildung 92: SEM-Aufnahmen einer zunächst oxidierten Folie nach anschließender Reduktion mit H_2 [$p(\text{H}_2) = 9$ mbar, $t = 20$ min] bei 600 °C.

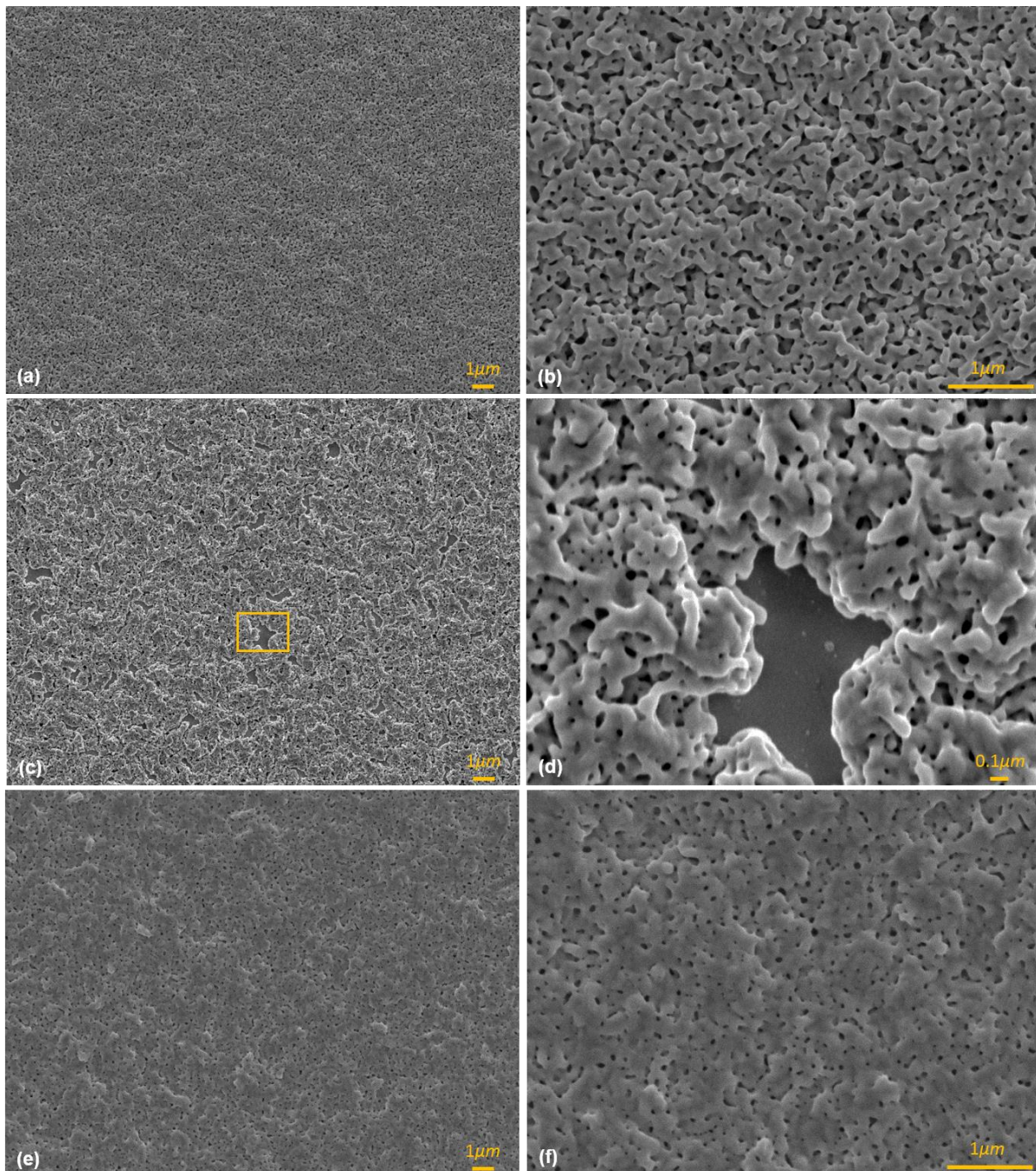


Abbildung 93: SEM-Aufnahmen von zuvor oxidierten Proben [$p(\text{O}_2) = 0.5 - 2 \text{ mbar}$, $t = 2 \text{ min}$] nach anschließender Reduktion mit H_2 [$p(\text{H}_2) = 8 \text{ mbar}$, $t = 40 - 60 \text{ min}$] bei 290°C in unterschiedlicher Vergrößerung. (a) und (b) polykristalline Co-Folie mit kleiner Oberfläche ($A = 2 \text{ cm}^2$). (c) und (d) einkristalliner Co(0001)-Film ($A = 0.46 \text{ cm}^2$); (e) und (f) polykristalline Co-Folie mit großer Oberfläche ($A = 90 \text{ cm}^2$).

Wurde die Reduktion bei nur 290°C durchgeführt [$p(\text{H}_2) = 8 \text{ mbar}$, $t = 40 \text{ min}$] – dieser Zustand erwies sich im Testreaktor als aktiv –, wurde eine deutlich offenere Topographie erzeugt [Abbildung 93 (a) und (b)]. Die Oberfläche bildete ein poröses, korallenartiges Netzwerk mit Porengrößen im Bereich von $0.1 \mu\text{m}$. Die Topographie lässt eine im Vergleich zur Oberfläche nach Reduktion bei 600°C stark vergrößerte Oberfläche vermuten. Dies spricht

augenscheinlich für das Literaturargument, die Steigerung der Aktivität um den Faktor 100 bei einer finalen Reduktion bei niedriger Temperatur (290 °C statt 600 °C) sei auf eine entsprechend vergrößerte Oberfläche zurückzuführen.^[133, 174] EDX maß erneut nur Cobalt. Der einkristalline Film offenbarte nach gleicher Vorbehandlung ein sehr ähnliches Bild [Abbildung 93 (c) und (d)]. Die Bilder zeigen jedoch daneben auch Bereiche, welche frei von der Netzwerk-Struktur waren, und an denen eine darunterliegende glatte Oberfläche zu erkennen ist. Hierbei handelte es sich vermutlich um die YSZ-*buffer*-Schicht. Zr wurde im zugehörigen XP-Spektrum nachgewiesen (Abbildung 87). Abbildung 93 (e) und (f) zeigen Aufnahmen von einem großen Folienstück ($A = 90 \text{ cm}^2$) nach Aktivierung mit kurzen Oxidationsschritten ($t = 2 \text{ min}$). Diese Probe zeigte im Vergleich zu den kleineren Proben eine eher geschlossene Oberfläche. Im Flusseperiment wurde entsprechend für große Folien und kurze Oxidationsdauer nur geringe Aktivität nachgewiesen. Es wurde in diesen Fällen nicht genügend Sauerstoff für eine tiefgehende Oxidation der Proben bereitgestellt. Längere Oxidationszeiten ($t = 10 \text{ min}$) erhöhten die Aktivität. Die Anfangsaktivitäten kleiner und großer Folien waren dann vergleichbar (Tabelle 12). Dies spricht zunächst ebenso für das Argument der Oberflächenvergrößerung als Grundlage der Aktivitätssteigerung.

Betrachtet man jedoch die SEM-Aufnahmen einer großen Folie, die einer solchen Aktivierung mit langen Oxidationszeiten unterworfen wurde (Abbildung 94), so fällt auf, dass trotz der hohen katalytischen Aktivität eben nicht die stark offene Topographie der kleinen Folien und Filme [Abbildung 93 (a) bis (d)], sondern erneut die eher geschlossene Topographie der wenig aktiven großen Oberfläche nach Aktivierung mit kurzen Oxidationszeiten [Abbildung 93 (e) und (f)] erhalten wurde. Das in der Literatur auch anhand von SEM-Bildern angeführte Modell, der Wirkmechanismus der Aktivierung der Folien basiere im Wesentlichen auf einer Vergrößerung der Oberfläche,^[133] wird folglich durch die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen nicht gestützt. Es ist dabei nicht lediglich die Erscheinung der Oberfläche der großen aktiven Folie im SEM-Bild anzuführen. An der in Abbildung 94 gezeigten Probe wurde die im vorangegangenen präsentierte BET-Messung (Abbildung 89) durchgeführt. Per BET wurde ebenso keine stark vergrößerte Oberfläche gefunden, die um einen Faktor 100 höhere Aktivität erklären könnte. Auch die Ergebnisse der TPD-Messungen ließen dies nicht vermuten (Kapitel 4.2.5.1).

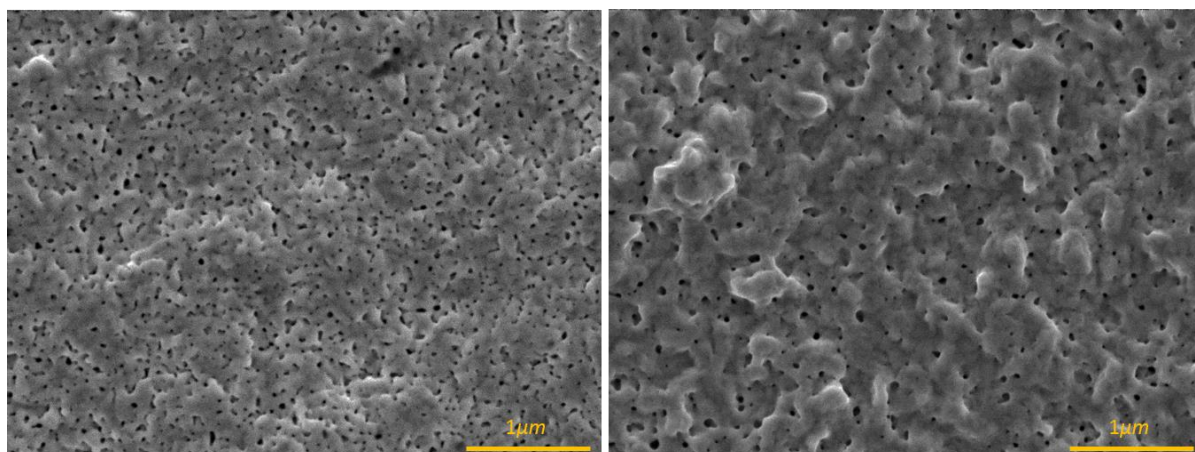


Abbildung 94: SEM-Aufnahmen an zwei unterschiedlichen Stellen einer aktivierten Cobalt-Folie nach BET-Messung. Die Folie großer Oberfläche ($A = 72 \text{ cm}^2$) wurde in der Aktivierung jeweils langen Oxidationsschritten unterzogen [$p(\text{H}_2) = 0.5 - 2 \text{ mbar}$, $t = 10 \text{ min}$].

Abbildung 95 zeigt schließlich die Oberfläche nach Reaktion bei 220°C (im Batchmodus über Nacht). Am Ende der Reaktion war nahezu sämtliches CO der Gasatmosphäre verbraucht. Im Vergleich zu einer frisch aktivierten Folie ähnlicher Größe (Abbildung 93, oben) scheint die Oberfläche zwar gesintert zu sein, im Vergleich mit der frisch aktivierten großen Folie (Abbildung 94) zeigen sich jedoch keine wesentlichen Unterschiede. Dies spricht erneut gegen die Vergrößerung der Oberfläche als entscheidenden Faktor für die Aktivierung der Katalysatoren.

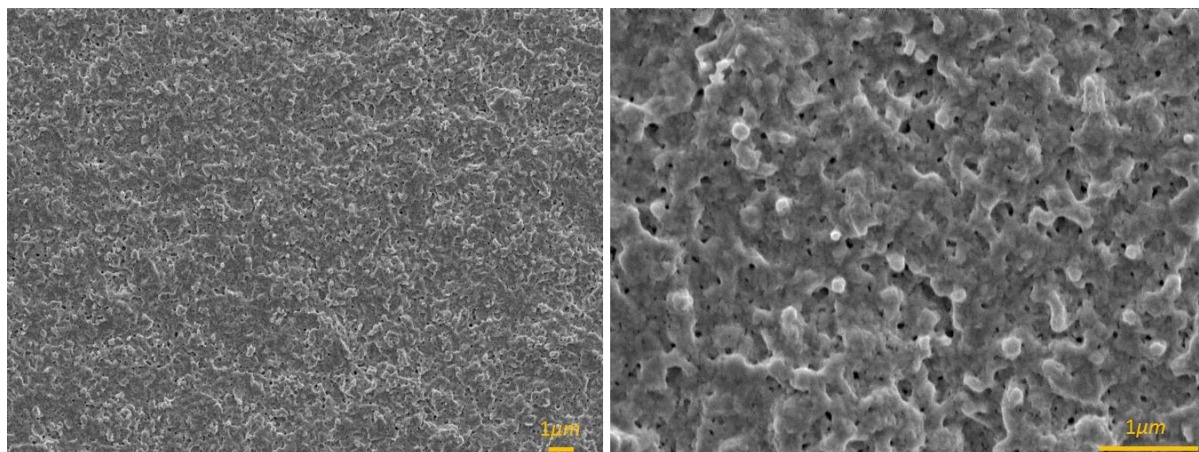


Abbildung 95: SEM-Aufnahmen einer Cobalt-Folie ($A = 4 \text{ cm}^2$) nach Reaktion im Batchmodus über Nacht.

Neben dem im SEM beobachteten augenscheinlichen Aufräumen lieferte natürlich auch der Umstand, dass nach Reduktion bei hoher Temperatur (600°C) keine aktive Oberfläche vorlag, das in der Literatur angebrachte Hauptargument für die Oberflächenvergrößerung als Wirkungsmechanismus der Katalysatoraktivierung.^[133, 174] Demnach sintere die durch Oxidbildung stark aufgeraute Oberfläche während der Reduktion bei hoher Temperatur. Wie

oben beschrieben, wurde auch in dieser Arbeit im SEM eine starke Umstrukturierung hin zu einer offeneren Oberfläche durch die Aktivierung beobachtet. Die direkte Verknüpfung zwischen der Aktivität des Katalysators und der Erscheinung der Oberfläche im SEM konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit widerlegt werden. Zwar suggerierte der visuelle Vergleich der SEM-Bilder von bei 600 °C (Abbildung 92) und bei 290 °C final reduzierter Folie [Abbildung 93 (a) und (b)] eine starke Vergrößerung der Oberfläche nach Niedrigtemperatur-Aktivierung. In den SEM-Aufnahmen sah jedoch auch die Topographie der aktiven große Folie (Abbildung 94) sehr ähnlich aus, wie die Topographie der nicht aktiven Folien nach zu kurzer Oxidationszeit [Abbildung 93 (e) und (f)] und nach langer Reaktionsdauer (Abbildung 95).

Darüber hinaus sprechen die zugehörigen BET-Messungen gegen eine derart starke Vergrößerung der Oberfläche durch die Aktivierung. Anhand der XPS-Messungen dieser Arbeit lässt sich viel mehr ein anderen Schluss ziehen. Wie beschrieben (Kapitel 4.2.5.1), wurde auf der Hochtemperatur-reduzierten Folie ein erhöhter Anteil an Kohlenstoff nachgewiesen. Zusätzlich wurde während der Oxidation nach Reduktion bei 600 °C CO₂ im QMS detektiert, welches sich vermutlich aus Reaktion des Sauerstoffs mit Kohlenstoff auf der Probenoberfläche bildete (siehe Abbildung 74 in Kapitel 4.2.2). Die Menge entsprach einer Kohlenstoffbedeckung der makroskopischen Oberfläche von 33 %ML nach der Reduktion bei 600 °C. Im H₂-Gas enthaltene Kohlenstoff-haltige Verunreinigungen führen bei 600 °C möglicherweise zu einem Verkoken der Oberfläche. Dieser Argumentation folgend ist die Bildung inaktiver graphitischer C-Spezies erst bei hohen Temperaturen kinetisch zugänglich. Nicht etwa thermisches Sintern, sondern eine Vergiftung der Oberfläche durch Kohlenstoff ist demnach die hier vorgeschlagene Ursache für die geringe katalytische Aktivität nach Reduktion bei 600 °C.

Zusammengenommen lässt sich feststellen, dass die Aktivitätssteigerung der finalen Reduktion bei niedrigerer Temperatur zumindest nicht hauptsächlich durch eine Vergrößerung der Oberfläche verursacht sein kann. Vielmehr wird angenommen, dass die Erzeugung einer sauberen, metallischen Oberfläche den Schlüssel zu einem aktiven Katalysator liefert. UHV-Apparaturen bieten den optimalen Zugang zu einer maximal sauberen Oberfläche. Für diese konnten experimentelle Bedingungen gefunden werden, nämlich etwa 10 mbar einer H₂-reichen Synthesegasmischung bei einer Temperatur von 220 °C, unter welchen die Oberfläche eine hohe Aktivität (*tof* im Bereich von 10⁻² s⁻¹) für die katalytische Bildung von Methan zeigt. Dies liefert schließlich die Grundvoraussetzung, Umsatzmessungen an einer unter UHV-Bedingungen präparierten Co(0001)-Oberfläche an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) zu ermöglichen.

4.3 DIE KATALYTISCH AKTIVE OBERFLÄCHE

In diesem Kapitel soll die zentrale Frage dieser Arbeit behandelt werden: Wie sieht die Oberfläche im katalytisch aktiven Zustand auf atomarer Ebene aus? Im Falle der Fischer-Tropsch-Synthese über Cobalt-Katalysatoren bedeutet dies vor allem: Ist die aktive Oberfläche tatsächlich metallisch, und kommt es in der Reaktion zu einer Rekonstruktion oder auch Reorganisation der Oberflächenstruktur?^[170, 171] Aufbauend auf den im Vorangegangenen gesammelten Erkenntnissen werden im finalen Teil der vorliegenden Arbeit neue Einblicke in diese experimentell nur schwer zugängliche Fragestellung eröffnet.

Die Experimente wurden an der Hochdruck-STM-Apparatur (Kapitel 2.2.3) des Arbeitskreises durchgeführt, einer der wenigen Apparaturen weltweit, die diese spezielle Methodik ermöglichen. Das Kapitel beginnt mit einer Erläuterung der allgemeinen Versuchsdurchführung. Anschließend werden die Umsatzmessungen mit dem QMS dargestellt. Im letzten Abschnitt folgt die Beschreibung der katalytischen Oberfläche anhand der Ergebnisse der STM-Messungen unterstützt durch *ex situ*-XPS-Analytik.

4.3.1 Allgemeine Versuchsdurchführung

Modellsystem ist die einkristalline Cobaltoberfläche in (0001)-Orientierung. Gemessen wurde sowohl an einem Volumeneinkristall als auch an einem einkristallinen Film. Die Hochdruck-Messungen wurden im Batchmodus durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Konversionen war für die Reaktionsexperimente die Annahme eines differentiellen Reaktors in guter Näherung erfüllt.

Vor den Experimenten (in der Regel am Vortag) wurde eine saubere Probenoberfläche präpariert. Nach Transfer in die STM-Kammer wurde das Ventil zum Pumpentrakt geschlossen und die STM-Kammer anschließend (wenn nicht anders erwähnt) zunächst mit CO, dann mit H₂ befüllt. CO adsorbiert bei Raumtemperatur auf der Oberfläche und schirmt diese daher zu einem gewissen Grad gegen Einflüsse durch Verunreinigungen aus dem Restgas oder den Betriebsgasen ab. In Umsatzexperimenten war das Ventil zum QMS-bypass so weit geöffnet, dass in der Präparationskammer ein Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar herrschte. Die STM-Kammer leerte sich bei dieser Einstellung mit etwa 0.1 – 0.2 mbar pro Stunde durch das Leck-Ventil. Die Annahme eines Batchexperiments mit abgeschlossenem Gasvolumen blieb somit hinreichend erfüllt. In den entsprechenden STM-Experimenten blieb der Druck dagegen stets konstant, da kein Gas zur Analytik entnommen wurde. Nach dem Füllen der STM-Kammer mit den Gasen wurde die Probe mit Hilfe des IR-Lasers auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Im relevanten Druckbereich kam es während der Experimente nicht zu einer von außen

fühlbaren Erwärmung der Kammerbauteile, so dass sich die Gasphase durch den Wärmeeintrag von der heißen Probe nicht wesentlich erwärmte.

Um die Zuordnung der Batchexperimente zu erleichtern, sind diese nummeriert und mit den Kürzeln „B01“ bis „B15“ (Tabelle 17 und Tabelle 18) benannt. Die Beendigung eines Reaktionsexperiments und der Transfer der Probe in die Präparationskammer erfolgten nach zwei Methoden:

1. Der IR-Laser wurde abgeschaltet und die Kammer zeitgleich evakuiert. Nach dem Transfer wurden XP-Spektren bei Raumtemperatur gemessen. Um Adsorbate zu entfernen, wurde anschließend die Probe kurz auf 200 – 300 °C geheizt (in der Regel auf die Temperatur der letzten Heißphase im *in situ*-Experiment), danach wurden erneut XP-Spektren aufgenommen. Diese Methode wurde für die Experimente B09, B11, B12 – B15 angewandt.

2. Im Laufe der Arbeit wurde eine veränderte Methode erarbeitet. Die Probe wurde bei der zuletzt eingestellten Reaktionstemperatur gehalten, während die STM-Kammer evakuiert wurde. Dadurch sollte vermieden werden, dass während des Abkühlens Gasteilchen auf der Probe adsorbieren. War ein Druck im Bereich von 10^{-8} mbar erreicht, wurde die Probenheizung gestoppt und die Probe zügig in den Manipulator der Präparationskammer überführt, um dort erneut auf Reaktionstemperatur erhitzt zu werden. Während des Transfers fiel die Proben temperatur typischerweise um etwa 100 °C ab. Im Anschluss wurden XP-Spektren bei der ursprünglichen Reaktionstemperatur aufgezeichnet. Diese Methode wurde für die Experimente B01 – B07, B08, B10 angewandt.

Zusätzlich wurden STM-Messungen auch nach dem Evakuieren der Zelle nach Reaktionsexperimenten durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Probe im UHV kurz auf Reaktionstemperatur geheizt, um aus dem Restgas adsorbierte Teilchen zu entfernen. Anschließend wurde im UHV bei Raumtemperatur gemessen.

4.3.2 Umsatzmessungen am Hochdruck-STM

Als Ergebnis der Untersuchungen am Testreaktor wurden experimentelle Bedingungen gefunden, unter welchen die Cobaltoberfläche katalytische Aktivität zeigte und welche gleichzeitig für *in situ*-STM-Experimente zugänglich waren. Es sollten aber nicht lediglich STM-Daten unter denselben Bedingungen gewonnen werden, ohne gleichzeitig zu prüfen, ob die Probe tatsächlich in der STM-Zelle katalytisch aktiv war. Zu diesem Zweck musste ein Weg gefunden werden, die katalytische Aktivität der Co(0001)-Oberfläche im STM-Versuchsaufbau experimentell zu bestimmen. Die besondere Herausforderung für Umsatzmessungen an der Hochdruck-STM-Apparatur lag apparativbedingt darin, dass eine sehr kleine Katalysatoroberfläche (Volumeneinkristall: $A = 0.196 \text{ cm}^2$; einkristalliner Film: $A = 0.102 \text{ cm}^2$) in einem großen Reaktionsvolumen ($V = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) vorlag. Es war klar, dass solche

Umsatzmessungen nur im Batchmodus gelingen würden, in dem sich das gebildete Produkt im Gasraum zunehmend anreichern konnte. Aufgrund der sehr niedrigen Konversionen blieb die Annahme eines differentiellen Reaktors dabei erfüllt. Allgemeines zur Durchführung und Auswertung von Reaktionsexperimenten mit Hilfe des QMS wurde bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Die Datenaufnahme an der Hochdruck-STM-Apparatur erfolgte mit einem baugleichen Massenspektrometer wie in den Experimenten am Testreaktor. Im Unterschied wurde allerdings bei den Umsatzmessungen kein Argon als Referenzgas zur Quantifizierung eingesetzt. Dies sollte den möglichen Eintrag zusätzlicher Verunreinigungen ausschließen. Stattdessen wurde direkt auf H_2 referenziert. Aufgrund der geringen Konversionen, und da überdies stets in H_2 -reichen Gasmischungen gearbeitet wurde, kann der H_2 -Partialdruck während der gesamten Reaktion als konstant angenommen werden. Somit lässt sich die Menge produzierten Methans anhand der Untergrund-korrigierten QMS-Signale abschätzen. Für Co(0001)-Volumeneinkristalle und einen H_2 -Partialdruck von 10 mbar erhält man:

$$\begin{aligned} \text{tof}(t) &= \frac{p_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{A}} \cdot V}{R \cdot T_{\text{Gas}}} \cdot \frac{1}{A \cdot N_{\text{Ad}}} \cdot \frac{1/k(\text{CH}_4)}{1/k(\text{H}_2)} \cdot \frac{d \frac{I_{\text{CH}_4}}{I_{\text{H}_2}}(t)}{dt} \\ &= 4.10 \cdot 10^6 \cdot \frac{d \frac{I_{\text{CH}_4}}{I_{\text{H}_2}}(t)}{dt} \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 54}).$$

Abbildung 96 bildet die entscheidenden Resultate der Umsatzmessungen ab. In Abbildung 96 (a) sind zunächst die Temperaturprofile der Experimente bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen, 220 °C und 250 °C, und die zugehörigen QMS-Signale auf dem $m/z = 15$ -Kanal (CH_3^+ -Fragment) gegen die Zeit aufgetragen. (Erneut schied aufgrund der sauerstoffhaltigen Komponenten im Reaktionsgas der $m/z = 16$ -Kanal des CH_4^+ -Hauptfragments von Methan aus.) Der Untergrund der QMS-Signale wurde auf einen gemeinsamen Startwert bei Heizbeginn angepasst. Verursacht wurde der Untergrund durch Methananteile der Verunreinigungen der Reaktionsgasmischung und vermutlich teilweise auch durch Reaktion mit H_2 im QMS. Die Experimente begannen zunächst bei Raumtemperatur, nachfolgend wurde die Probe mit Hilfe der Laserheizung auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht. Bei den Experimenten unter Verwendung des schwefelfreien H_2 aus der Stahlflasche (rote, blaue und graue Kurve) wurde die Probenheizung nach etwa 5 h ausgeschaltet, worauf die Probentemperatur rasch absank. Nach etwa 1 h wurde erneut auf Reaktionstemperatur geheizt. Im Experiment unter Verwendung des Schwefel-kontaminierten H_2 aus der Druckgasdose wurde die Probenheizung nach etwa 9 h ausgeschaltet und danach die Probe nicht erneut geheizt. Der Signalanstieg auf dem $m/z = 15$ -Kanal bereits vor Heizbeginn ist auf Diffusionseffekte in der Durchmischung der Eduktgase zurückzuführen. Außerdem ist ein „Nachkriechen“ der Öffnungsstellung des Leck-Ventils denkbar. In den späteren Kaltphasen wurde dann anstatt

eines konstanten Levels ein leichter Abfall der Signalintensität beobachtet. Dieser resultierte aus dem leichten Druckabfall im Reaktionsraum. (Die STM-Kammer wurde mit geringer Rate, etwa 0.2 mbar pro Stunde, durch das Leck-Ventil am QMS von der Präparationskammer gepumpt.) Der Effekt von Gasdurchmischung beziehungsweise der Leck-Ventil-Stellung und der Effekt des Leerpumpens des Reaktionsraums waren gegenläufig. Außerdem traten sie in ähnlichem Maße auch auf dem Kanal $m/z = 2$ auf, welcher als Referenz in der Quantifizierung dient. Übrig bleibt ein geringer Fehler, welcher im Wesentlichen aus den unterschiedlichen Diffusionskonstanten von H_2 und CH_4 resultieren sollte, und welcher in der Auswertung nicht weiter berücksichtigt wird. Trotz dieser Effekte weist bereits der Verlauf der Rohdaten der QMS-Signale [Abbildung 96 (a)] das erwartete Verhalten auf. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur gestartet, dann wurde auf 250 °C (rote gepunktete Linie) oder 220 °C (blaue gepunktete Linie) geheizt. Nachdem die Zieltemperatur erreicht war, stiegen die $m/z = 15$ -Intensitäten stetig an. Dabei war die Rate abhängig von der Temperatur (rote Kurve bei 250 °C und blaue Kurve bei 220 °C Reaktionstemperatur) und abhängig davon, ob der verwendete H_2 Spuren schwefelhaltiger Verunreinigungen enthielt (rote Kurve mit S-freiem H_2 und grüne Kurve mit S-kontaminiertem H_2 ; beide bei 250 °C Reaktionstemperatur). Wurde die Probenheizung gestoppt, stoppte auch die Methanbildung. Erneutes Erhitzen auf Reaktionstemperatur führte zur erneuten Bildung von Methan (rote und blaue Kurve).

Im Kontrollexperiment (graue Kurve) zeigte sich keine signifikante Methanbildung. Nach dem anfänglichen Anstieg (verursacht durch Diffusion und Zeiteffekte am Leck-Ventil; siehe oben) fiel das Signal bald wieder ab, obwohl die Probe noch bei Reaktionstemperatur gehalten war. Abkühlen und erneutes Erhitzen auf Reaktionstemperatur hatte keinen sichtbaren Einfluss auf den Signalverlauf. Verwendet wurde hier ein für die Fischer-Tropsch-Reaktion inaktiver Au(111)-Einkristall, der im gleichen Probenaufbau wie der Co(0001)-Einkristall montiert war. So ließ sich auch ein Einfluss des Typ-K-Thermoelementmaterials oder anderer Komponenten des Probenhalters ausschließen.

Die Konversionen (C) wurden aus dem Anstieg der Methanpartialdrücke vor Beginn der Kühlperiode ermittelt:

$$C = \frac{p_{CH_4}}{p_{CO} + p_{CH_4}} \approx \frac{p_{CH_4}}{p_{CO}} = \frac{\Delta\left(\frac{I_{CH_4}}{I_{H_2}}\right)}{\Delta t} \cdot \frac{1/k(CH_4)}{1/k(H_2)} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{CO}} \quad (\text{Gleichung 55}).$$

Die absoluten Konversionen (aus den gesamten Heizphasen) der Experimente betrugen bei Verwendung von schwefelfreiem H_2 1.9 % ($0.44 \% \cdot h^{-1}$) im Experiment bei 250 °C und 0.9 % ($0.18 \% \cdot h^{-1}$) im Experiment bei 220 °C sowie 0.6 % ($0.08 \% \cdot h^{-1}$) im Experiment mit schwefelkontaminiertem H_2 bei 250 °C. Diese niedrigen Werte bestätigten die Annahme des differentiellen Reaktors. Ein Einfluss des in der Reaktion gebildeten H_2O ist damit unwahrscheinlich, der Verbrauch an Reaktanden kann vernachlässigt werden. Die

Konversionen und Produktbildungsraten spiegeln das qualitativ beschriebene Verhalten der $m/z = 15$ -Kanäle in Zahlen wider. Die tof wurde in den Experimenten mit hochreinem H_2 bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C (blaue Kurve, B03) zu 0.01 – 0.02 s^{-1} und bei 250 °C (rote Kurve, B07) zu 0.02 – 0.04 s^{-1} bestimmt (Gleichung 54).

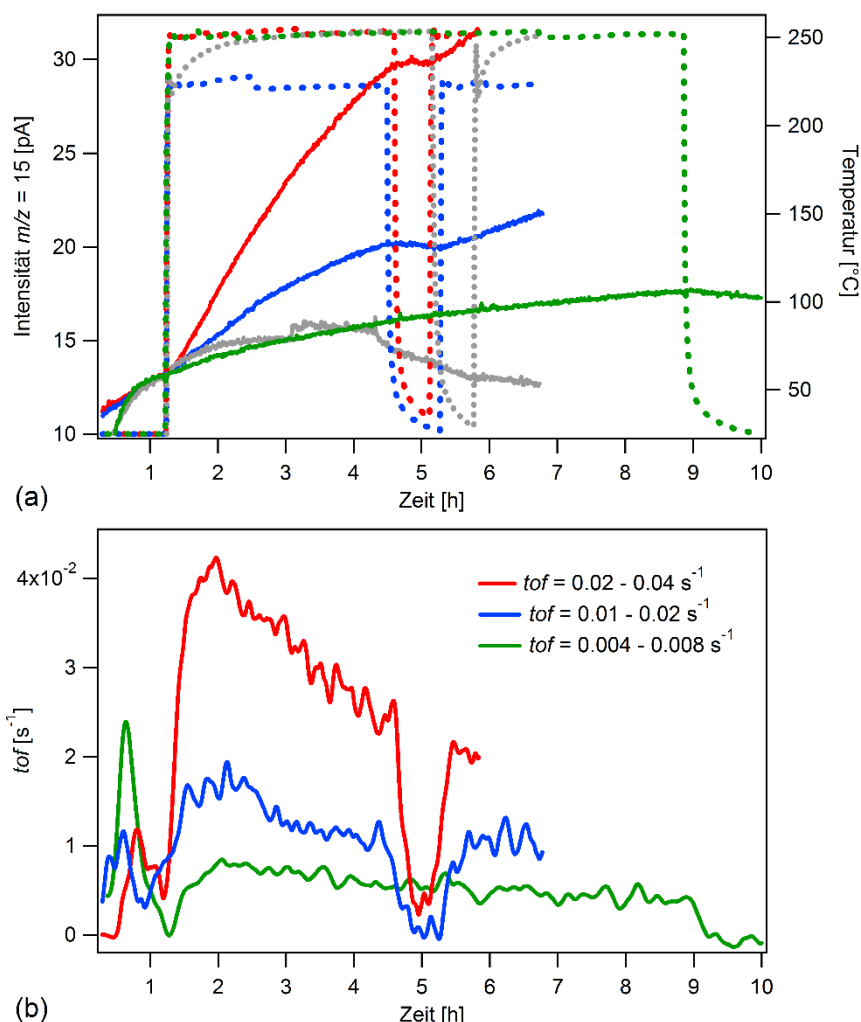


Abbildung 96: Methanbildung auf Co(0001) in der Reaktorzone der Hochdruck-STM-Apparatur. (a) QMS-Daten zur Zeit- und Temperaturabhängigkeit des produzierten Methans ($m/z = 15$ -Signal) bei zwei verschiedenen Temperaturen [blaue Linie (Experiment B03): 220 °C; rote Linie (Experiment B07) und grüne Linie (Experiment B13): 250 °C] und Kontrollexperiment (graue Linie: 250 °C) auf Au(111) in 10 mbar ($H_2 : CO = 40 : 1$). Die gestrichelten Linien zeigen die Temperaturprofile. Offsets sind auf einen gemeinsamen Startwert im Moment des ersten Temperaturanstiegs korrigiert. Im der grünen Kurve zugehörigen Experiment wurde Schwefel-kontaminierter H_2 verwendet. In den anderen drei Experimenten hingegen wurde mit schwefelfreiem, Tieftemperatur-gereinigtem H_2 gearbeitet. (b) Produktbildungsraten (tof) der Daten aus (a) nach Glättung (berechnet nach Gleichung 54).

Schon in den Intensitäten ist ein Abflachen der Steigungen mit fortschreitender Reaktion zu erkennen [Abbildung 96 (a)]. Auch die Auftragung der tof gegen die Zeit zeigt diese Abnahme, die auf eine sukzessive Deaktivierung der Katalysatoren hinweist, vor allem bei der Messung

bei 250 °C [Abbildung 96 (b)]. Aufgrund der überlagerten Einflüsse von Diffusion und Druckabnahme kann hierzu jedoch keine dezidierte Aussage getroffen werden. Die *tof* im Experiment mit S-kontaminiertem H₂ (grüne Kurve, B13) bei 250 °C wurde zu 0.004 – 0.008 s⁻¹ bestimmt. In Anwesenheit von Schwefel war die Aktivität somit um den Faktor 5 bezüglich des analogen Experiments mit schwefelfreiem H₂ bei derselben Temperatur verringert.

Die mit schwefelfreiem H₂ ermittelten Produktbildungsraten lagen somit im Bereich jener Raten, welche am Testreaktor ermittelt wurden (Kapitel 4.2). Dies bestätigt zum einen die Eignung der STM-Kammer als Reaktor für diese Art der Experimente. Zum anderen wird ein zusätzliches Argument geliefert, dass die Erzeugung einer sauberen metallischen Oberfläche, nicht etwa eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche den Wirkmechanismus der Aktivierung beschreibt. Die einkristalline Oberfläche bietet die größtmögliche Übereinstimmung der Größe von makroskopischer und tatsächlicher Oberfläche.

4.3.3 *In situ*-STM der katalytischen Oberfläche unter Reaktionsbedingungen

Die katalytische Aktivität der Co(0001)-Oberfläche bezüglich der Bildung von Methan bei 220 °C in 10 mbar einer H₂-reichen Synthesegasmischung (H₂ : CO = 40 : 1) wurde im Vorangegangenen anhand von QMS-Umsatzmessungen belegt. Unter eben diesen experimentellen Bedingungen und im exakt gleichen Versuchsaufbau wurden *in situ*-STM-Messungen der katalytisch aktiven Oberfläche durchgeführt. Verwendet wurde stets der Schwefel-freie, Tieftemperatur-gereinigte H₂ der Reinheit 99.9999 % aus der Stahlflasche.

Abbildung 97 zeigt die aktive Oberfläche im STM. Im Übersichtsbild von Abbildung 97 (c) ist zu sehen, dass die grundsätzliche Morphologie keine Unterschiede zur sauberen Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur zeigte (Kapitel 4.1.1.2). Zu erkennen sind monoatomare Stufen, welche die wenige hundert Ångström großen Terrassen voneinander trennten. Helle Flecken zeigten erneut die häufig vorhandenen Sputterblasen an. Gelegentlich waren kleinere, meist hexagonale Löcher von monoatomarer Tiefe zu sehen [Abbildung 97 (a), Bildmitte]. Die Vielzahl an Schraubenversetzungen wird in Abbildung 97 (b) deutlich; fast alle Stufenkanten endeten hier in einer Schraube. Ein erster Unterschied zur sauberen Oberfläche bei Raumtemperatur zeigt sich in Abbildung 97 (d): Fransig dargestellte Stufenkanten belegen einen gewissen Grad an Mobilität der Oberflächenatome. Fransen an Stufenkanten entstehen durch ein stetes und schnelles Anbinden und Ablösen mobiler Cobaltatome. Dadurch fluktuiert die genaue Position der Stufenkante mit einer Rate, die größer ist als die Frequenz der einzelnen Rasterlinien. Dass der Effekt hier stärker war als in den Messungen bei Raumtemperatur liegt vermutlich allein an der höheren Temperatur. Trotz dieser augenscheinlichen Mobilität wurde auf der Zeitskala der Experimente von einigen Stunden nie eine Restrukturierung oder Reorganisation der Oberfläche beobachtet, das heißt es

handelte sich um Gleichgewichtsfluktuationen. Die Terrassen waren in allen Experimenten insgesamt glatt und frei von geordneten Überstrukturen, welche zum Beispiel im Falle eines Oberflächencarbids oder -oxids zu erwarten wären.^[44, 96] Tatsächlich wirkte die Oberfläche „sauberer“ als die im UHV bei 220 °C gemessene Oberfläche (Abbildung 29 in Kapitel 4.1.1.3). Dort war die Anlagerung von Partikeln, die partielle Bildung eines Oberflächencarbids und die Umlagerung von Stufenkanten beobachtet worden.

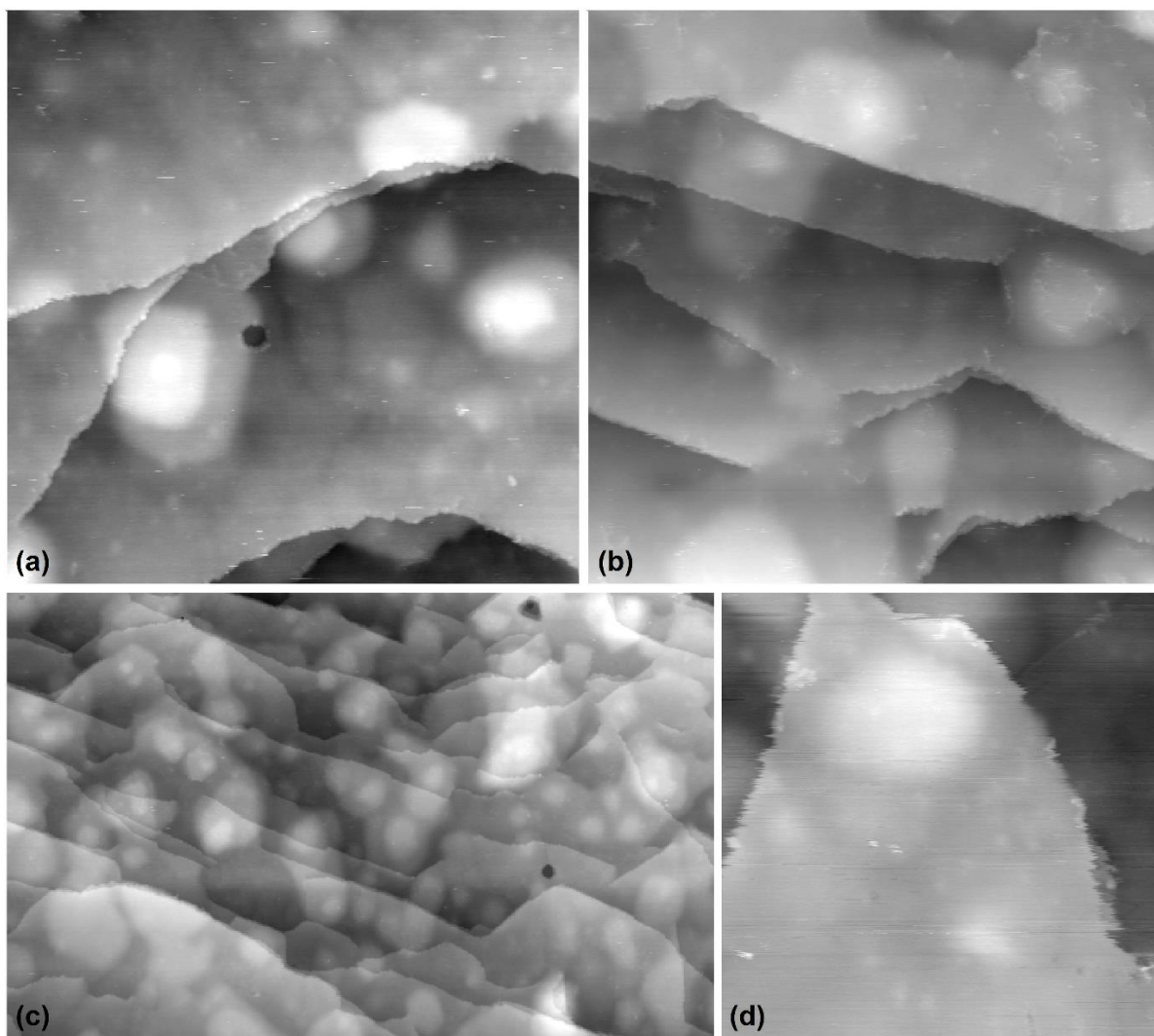


Abbildung 97: *In situ*-STM-Aufnahmen auf Co(0001) in 10 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 40 : 1$) bei 220 °C ($I_t = 0.7$ nA, $U_t = +1.5$ V). (a) (900 Å x 900 Å, B06). (b) (1000 Å x 1000 Å, B06). (c) (1900 Å x 3000 Å, B06). (d) (500 Å x 500 Å, B02).

Im Vorangegangenen bereits beschrieben wurden *in situ*-STM-Messungen der Einzelgase bei gleichem Partialdruck und gleicher Temperatur. In 10 mbar Tieftemperatur-gereinigtem H_2 der Reinheit 99.9999 % wurde ebenfalls eine augenscheinlich saubere, unrekonstruierte Oberfläche ohne geordnete Überstruktur abgebildet (Abbildung 53 in Kapitel 4.1.4). In 0.2354 mbar CO dagegen änderte sich im Laufe der Zeit deutlich die Topographie der

Oberfläche (Abbildung 66 in Kapitel 4.1.5). Auf den Terrassen wurde in reiner CO-Atmosphäre stets die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur von molekular adsorbiertem CO abgebildet. Die Tatsache, dass im Reaktionsexperiment unter der Syngas-Mischung keine Topographieänderungen oder die CO-Struktur beobachtet wurden, bedeutet, dass hier trotz gleichem Partialdrucks eine insgesamt niedrigere CO-Bedeckung vorlag. Diese sollte auch lokal niedriger gewesen sein, da die geordnete Überstruktur nie, auch nicht in Form einzelner Inseln, beobachtet wurde. Die Beobachtungen legen nahe, dass adsorbierter Wasserstoff und adsorbiertes CO nicht etwa in getrennten Phasen sondern in einer gemeinsamen, gemischten Phase auf der Oberfläche vorlagen. Da keine geordnete Struktur gemessen wurde, kann zudem eine mobile Adsorbatphase vermutet werden. Wegen der geringen Zeitauflösung des STMs wurde dann nur ein zeitlicher Mittelwert abgebildet, so dass sich die Bilder nicht von der sauberen, metallischen Oberfläche bei Raumtemperatur unterscheiden. Das Vorliegen einer gemischten, mobilen Phase aus adsorbierten CO-Molekülen und H-Atomen steht nicht im Widerspruch zu früheren Beobachtungen einer Phasenseparation von CO und H in einem UHV-Experiment, da dieses bei einer niedrigen Temperatur von -195°C durchgeführt wurde.^[95]

Im Detail jedoch konnten auf den Terrassen Unterschiede im Vergleich zur sauberen Fläche bei Raumtemperatur ausgemacht werden. Abbildung 98 (a) zeigt Ketten-artige Adsorbate. Bei diesen handelte es sich möglicherweise um in der Fischer-Tropsch-Reaktion gebildete Kohlenwasserstoffe. Dies würde mit einer *in situ*-IR-Studie übereinstimmen, in der langkettige Kohlenwasserstoffe ($\geq \text{C}_{12}$) auf der Oberfläche nachgewiesen wurden, obwohl unter den experimentellen Bedingungen (220°C ; 1 bar mit einem Anteil von 0.1 bar Ar; $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$) ebenfalls Methan das Hauptprodukt darstellte.^[140] Die Adsorbate im Bild befanden sich vor allem auf einer kleinen Terrasse inmitten einer Anhäufung von Stufenkanten. Der wahrscheinliche Grund dafür ist die veränderte Koordinationssphäre der Cobaltatome an den Stufenkanten, an denen die Adsorptionsenergie der langkettigen Moleküle höher sein kann. Denkbar ist auch, dass CO-Moleküle bevorzugt an den Stufenkanten dissoziieren, so dass sich dort mit höherer Wahrscheinlichkeit Reaktionsprodukte bilden.^[26] Abbildung 98 (b) zeigt in einer Bildfolge das Verhalten der Ketten-artigen Adsorbate. Der schwarze Pfeil markiert die Position eines solchen Adsorbates, welches im dritten Bild aus dem Messbereich verschwunden war. Dies belegt die (stets beobachtete) Mobilität dieser Adsorbate. Der rote Pfeil markiert einen Bereich, an dem sich der Verlauf der Stufenkante im Verlauf der Bildfolge änderte. Dies verdeutlicht erneut die bereits beschriebene Mobilität der Cobalt-Stufenatome. Abbildung 98 (c) zeigt ein weiteres STM-Bild der aktiven Oberfläche, welches die Präferenz der Adsorbate für die Stufenplätze veranschaulicht. Zu sehen sind diverse Ketten-ähnliche Adsorbate, die nahezu sämtliche Stufenkanten bedeckten und sich vereinzelt auch auf den freien Terrassen aufhielten. Gemessen wurde eine Höhe der Adsorbate von etwa 1 \AA . Abbildung 98 (d) zeigt erneut eine Bildfolge an einer Stufenkante. Es sieht dort so aus, als wachse auf der oberen Terrasse eine Kette von der Stufenkante weg. Möglicherweise wurde hier das Wachstum einer Kohlenstoffkette in der Fischer-Tropsch-Reaktion abgebildet.

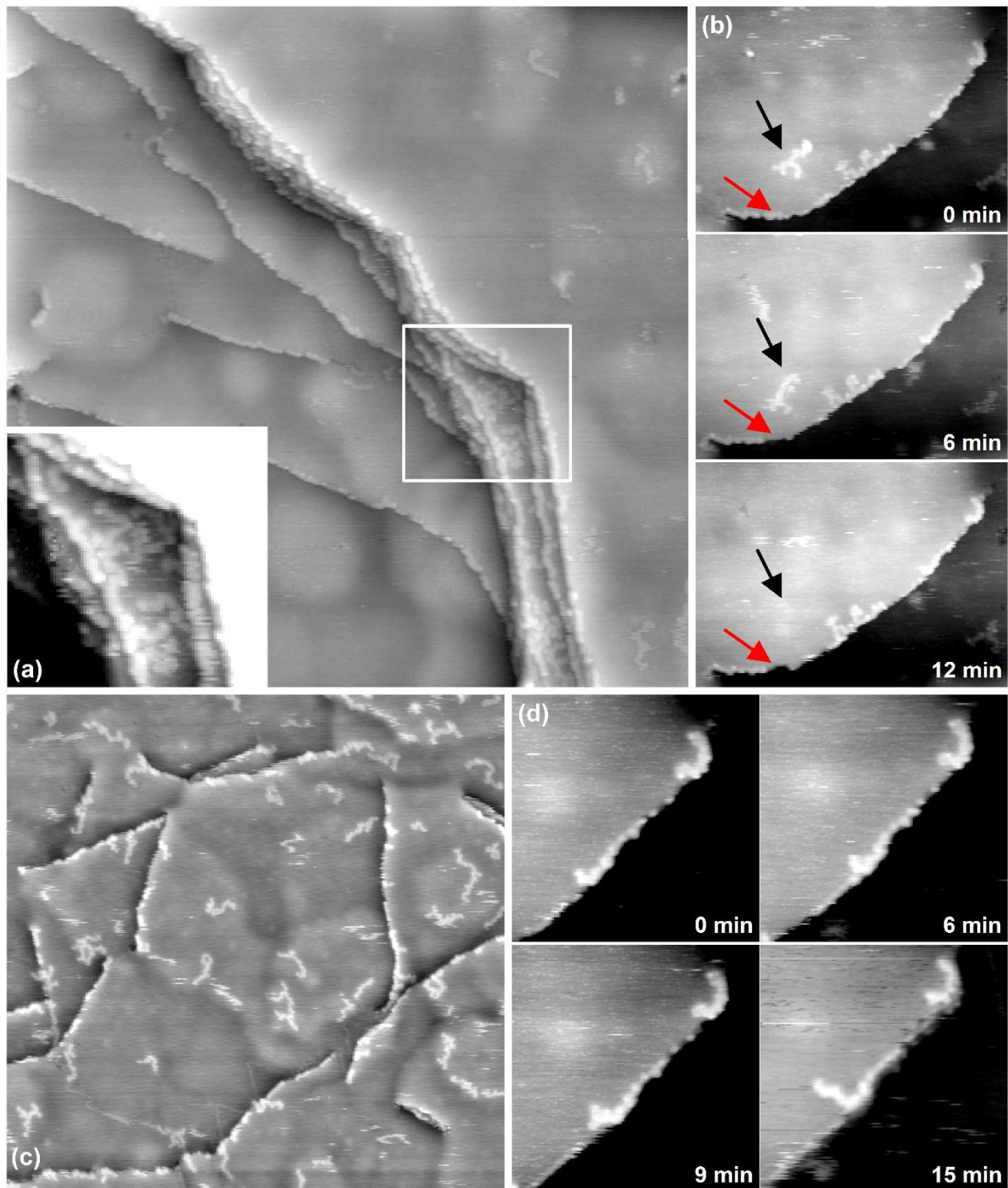


Abbildung 98: *In situ*-STM-Aufnahmen auf Co(0001) in 10 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$) bei 220°C ($i_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$). (a) Übersichtsbild ($900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$, gefiltert, B06) mit vergrößertem Ausschnitt des Bereichs im weißen Kasten zur Hervorhebung der Ketten-artigen Adsorbate. (b) Bilderfolge. Der rote Pfeil markiert die Änderungen an der Stufenkante. Der schwarze Pfeil zeigt die Mobilität Ketten-ähnlicher Adsorbate auf den Terrassen an ($260 \text{ \AA} \times 360 \text{ \AA}$, B06). (c) ($900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$, gefiltert, B05). (d) Bilderfolge mit möglichem Kettenwachstum an einer Stufenkante ($150 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$, B06).

Abbildung 99 zeigt zum Vergleich ein *ex situ*-STM-Bild auf Au(111) von Zhong *et al.*^[263], aufgenommen nach Adsorption von linearem Dotriacontan ($C_{32}H_{66}$) und anschließendem Heizen auf 270 °C unter partieller Dehydrierung und Verästelung. Auf diese Weise wurden unterschiedliche, teilweise ungesättigte und verzweigte Kohlenwasserstoffe erzeugt. Diese KW wurden im STM sehr ähnlich abgebildet, wie die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ketten-ähnlichen Adsorbate [Abbildung 98 (c)]. Dies liefert einen weiteren Hinweis, dass es sich tatsächlich um die wachsenden Kohlenwasserstoffketten handeln könnte. Für gesättigte, lineare KW auf Au(110) wurde eine Länge von 2.5 Å pro $(CH_2)_2$ -Einheit bestimmt.^[263] Die Kettenlängen in Abbildung 98 (c) bewegen sich grob im Bereich von 50 Å, was C_{40} -Paraffinen entsprechen würde. Die Interpretation der beobachteten Ketten-ähnlichen Adsorbate als wachsende Kohlenwasserstoffketten der Oberflächenreaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff muss an dieser Stelle jedoch noch als etwas spekulativ gekennzeichnet werden. So müssen auch andere Ursachen in Betracht gezogen werden. Im Vorangegangenen wurde bereits die hohe Reaktivität der Co(0001)-Oberfläche gegenüber Verunreinigungen aus dem Restgas diskutiert (Kapitel 4.1.1.3). Denkbar ist auch der Einfluss von Verunreinigungen der Gase CO und H_2 .

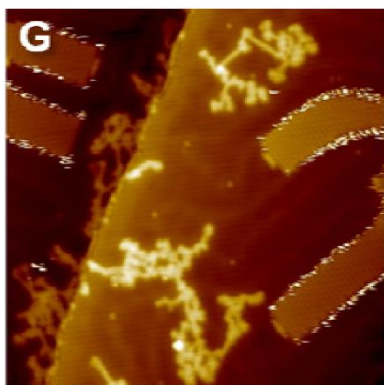


Abbildung 99: *Ex situ*-STM-Bild auf Au(111) nach Adsorption von linearem Dotriacontan ($C_{32}H_{66}$) und anschließendem Heizen auf 270 °C unter partieller Dehydrierung und Verästelung (400 Å x 400 Å). Entnommen aus Zhong *et al.*^[263]

Die im Anschluss an die STM-Messungen in der Druckzelle durchgeführten XP-spektroskopischen Untersuchungen erlauben in begrenztem Maße Rückschlüsse auf den chemischen Zustand der aktiven Oberfläche. Im Unterschied zu dem Versuchsaufbau am Testreaktor war hier ein Probentransfer im Vakuum möglich. Die massiven Änderungen der Oberfläche durch Luftkontakt konnten somit ausgeschlossen werden, wobei der Zustand der aktiven Oberfläche im Normalfall natürlich nicht konserviert wird.

Reaktionsexperimente unter Verwendung des Tieftemperatur-gereinigten, Schwefel-freien H_2 der Reinheit 99.9999 % aus der Stahlflasche wurden sämtlich bei Temperaturen von 220 °C oder 250 °C, einem Gesamtdruck von etwa 11 mbar und einem Verhältnis H_2 : CO von etwa

40 : 1 durchgeführt. Die zugehörigen *ex situ*-XP-Spektren der einzelnen Experimente zeigten einander ähnliche Merkmale (Tabelle 17). Abbildung 100 zeigt anhand des Experiments B05 die typischen Signale der O 1s- und C 1s-Region nach Reaktion bei 220 °C. Wie in allen anderen Experimenten (B01 – B07) wurde eine metallische Oberfläche gemessen, welche jedoch mit deutlichen Mengen Sauerstoff bedeckt war. Im Mittel ergab sich eine Gesamtmenge Sauerstoff von 17 %ML bei einer Bindungsenergie des O 1s-Hauptpeaks von 529.5 – 529.7 eV. Wie bereits an anderer Stelle diskutiert wurde (Kapitel 4.1.4), ist der Oberflächensauerstoff auf Adsorption von Wasser aus der Restfeuchte der Reaktionsgase nach dem Experiment zurückzuführen. Eine Kühlung des Gaseinleitungssystems mit flüssigem Stickstoff mit dem Ziel, Wasserverunreinigungen auszufrieren, (B04 und B05) brachte keinen messbaren Effekt.

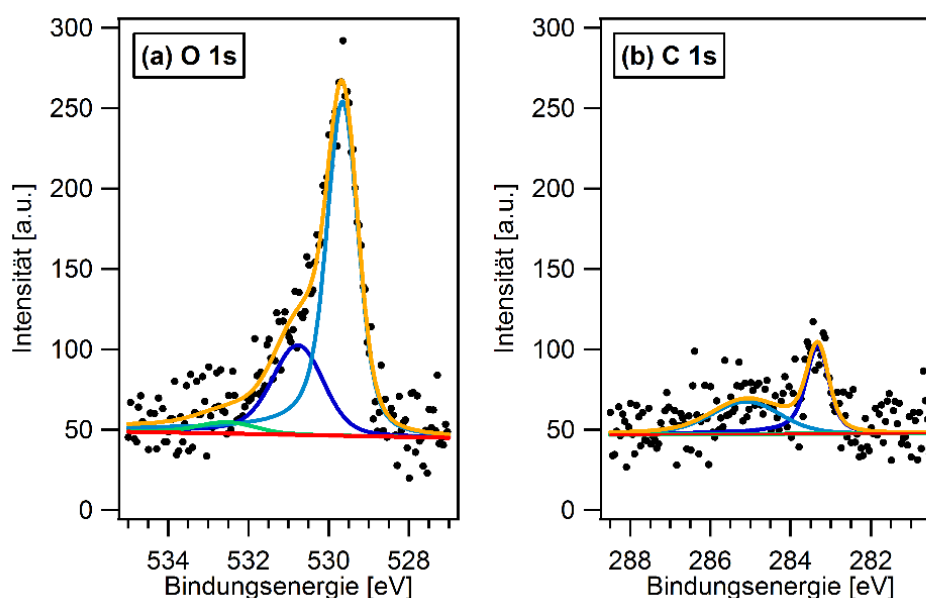


Abbildung 100: Typische XP-Spektren mit Anpassungsfunktion der (a) O 1s- und (b) C 1s-Region auf Co(0001), aufgenommen im UHV bei 220 °C nach Reaktion in 10 mbar Synthesegas (H_2 : CO = 40 : 1) bei 220 °C (B05).

Neben Sauerstoff wurden nach allen Reaktionsexperimenten geringe Mengen an Kohlenstoff auf der Cobaltoberfläche nachgewiesen. Im Mittel ergab sich bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C und H_2 -zu-CO-Verhältnissen von ≥ 40 zu 1 (B03 – B06) eine Kohlenstoffbedeckung von 8.6 %ML einer Spezies bei einer Bindungsenergie von 283.3 eV und 4.5 %ML einer Spezies mit einem breiten Peak bei Bindungsenergien im Bereich von 284.3 bis 285.1 eV.

Die Spezies bei 283.3 eV lässt sich atomarem C^[118, 120, 121] oder carbidischem C^[134, 241] zuordnen. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Kohlenstoff aus der CO-Dissoziation. Atomarer C ist bei hohen Temperaturen mobil und wurde daher womöglich in den *in situ*-STM-Messungen nicht aufgelöst.^[264] Nach einem Experiment in 0.2354 mbar CO bei 220 °C

(Abbildung 66 in Kapitel 4.1.5) wurden große Mengen Kohlenstoff bei einer C 1s-Bindungsenergie von 283.3 eV (53 %ML) gemessen. Unter diesen Bedingungen hätte atomarer Kohlenstoff aus der CO-Dissoziation nicht abtransportiert werden können, da H₂ zur Bildung von Methan nicht zur Verfügung stand. Für carbidischen C ist vor allem ein geordnetes Oberflächencarbid Co₂C bekannt, welches bereits unter Kapitel 4.1.1.3 detailliert beschrieben wurde. Dieses wurde im *in situ*-STM während der Reaktion nie beobachtet.

Dem C 1s-Peak bei höheren Bindungsenergien (284.3 – 285.1 eV) können spektroskopisch adsorbierte Kohlenwasserstoffe^[109, 114, 120, 134] oder graphitischer Kohlenstoff^[44, 110, 120, 121, 252] zugeschrieben werden. Graphitischer Kohlenstoff könnte durch Polymerisierung atomarer Kohlenstoffspezies aus der CO-Dissoziation entstehen und zum Verkoken der Katalysatoroberfläche führen. Nach dem Experiment in 0.2354 mbar CO bei 220 °C (Kapitel 4.1.5) wurden entsprechend größere Mengen Kohlenstoff bei einer C 1s-Bindungsenergie von 284.7 eV (28 %ML) gemessen. In der *in situ*-STM-Messung dieses CO-Experiments wurden ebenso starke Veränderungen im Vergleich zur sauberen Oberfläche beobachtet, nämlich die Bildung von Partikeln, Restrukturierungen an den Stufenkanten und die Formation einer geordneten Struktur aus Dreiecken. IR-Messungen in der Literatur ergaben eine Oberflächenrestrukturierung in CO-Atmosphäre, während in einer H₂-reichen Synthesegasmischung die Oberfläche nicht restrukturierte, wohl da Oberflächenkohlenstoff als CH₄ entfernt wurde.^[143] Dies gilt auch für die *in situ*-Reaktionsexperimente in Synthesegas in der hier vorliegenden Arbeit. Weder die Bildung von Graphen noch von Partikeln auf der Oberfläche, welche als Kohlenstoffpolymere zu deuten wären, wurden hier je beobachtet. Stattdessen traten die oben beschriebenen Ketten-ähnlichen Adsorbate auf. Waren diese die wachsenden Kohlenwasserstoffketten der Fischer-Tropsch-Reaktion, könnte das C 1s-Signal bei Bindungsenergien von 284.3 – 285.1 eV eben diese Ketten unterschiedlicher Länge repräsentieren.

Nach Reaktion bei 250 °C (B07) wurden die im Vergleich geringsten Mengen an Kohlenstoff gemessen ($\theta_{\text{C}_{\text{total}}} = 7.9 \text{ \%ML}$). Möglicherweise war aufgrund einer beschleunigten Kinetik der Methanbildung bei dieser höheren Temperatur im Durchschnitt weniger Kohlenstoff auf der Oberfläche. Die Ursache der im Vergleich hohen Mengen Kohlenstoff ($\theta_{\text{C}_{\text{total}}} = 28.8 \text{ \%ML}$) nach dem Experiment B02 konnte nicht geklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass in diesem Experiment, in dem der im Vergleich höchste CO-Partialdruck und das geringste H₂-zu-CO-Verhältnis herrschte, die Bildung von Kohlenstoff auf der Oberfläche vergleichsweise begünstigt gewesen sein könnte. Die Unterschiede im CO-Partialdruck und der Gaszusammensetzung waren jedoch gering. Alternativ wäre denkbar, dass in diesem Fall eine überdurchschnittlich Defekt-reiche Oberfläche nach der Präparation vorlag, wodurch die CO-Dissoziation und die Anlagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche bevorzugt waren.

Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass das im *ex situ*-XPS gemessene C-Signal nicht oder zumindest nicht vollständig im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Reaktion steht.

Möglicherweise war der Kohlenstoff erst nach dem Reaktionsexperiment auf die Oberfläche gekommen. Auch die für 6.5 h bei 220 °C im UHV ($p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar) gehaltene Co(0001)-Oberfläche wies anschließend 6 %ML carbidischen Oberflächenkohlenstoff bei einer Bindungsenergie von 283.1 eV auf (Kapitel 4.1.1.3). Dies resultiert aus der Adsorption aus dem Restgas. Ähnliche Restgaseinflüsse, welche während des Evakuierens der Kammer bei einer Proben temperatur von 220 °C (bzw. 250 °C) auftreten könnten, liefern auch für den nach den Reaktionsexperimenten gemessenen Oberflächenkohlenstoff eine mögliche Erklärung. Schließlich kommen auch Verunreinigungen im Reaktionsgas als potentielle Kohlenstoffquelle in Frage. Dies gilt natürlich gleichermaßen für das zum Vergleich herangezogene Experiment in 0.2354 mbar CO bei 220 °C (Kapitel 4.1.5).

Neben Sauerstoff und Kohlenstoff wurde auch Schwefel in XPS-Detailscans nach Durchführung der Reaktionsexperimente überprüft. Die Anwesenheit von Schwefel wurde in Spektren der S 2p-Region, die weiterer Verunreinigungen in Übersichtsspektren ausgeschlossen (nicht gezeigt). Eine Ausnahme bildet das Experiment an dem einkristallinen Co(0001)-Film (B01). Hier wurde nach Reaktion (zusammen mit der größten Menge an Kohlenstoff) Schwefel in Form einer sulfidischen Spezies nachgewiesen. In allen anderen Experimenten, welche an einem Co(0001)-Volumeneinkristall durchgeführt wurden, wurde unter identischen Reaktionsbedingungen jedoch kein Schwefel nachgewiesen. Wahrscheinliche Erklärung sind daher intrinsische Schwefelverunreinigungen des Films, welche während der Reaktion an die Oberfläche migrierten. Die Probe war in vorangegangenen Experimenten bereits häufig mit S-kontaminiertem H₂ behandelt worden. Die vergleichsweise hohe Menge an Kohlenstoff ($\theta_{\text{C}_{\text{total}}} = 41.4$ %ML) in Experiment B01 steht wahrscheinlich mit dem Oberflächensulfid in Verbindung. Dieser Zusammenhang ist Teil der Diskussion des folgenden Kapitels.

Zur Unterstützung der Interpretation der XP-spektroskopischen Auswertung werden auch tunnelmikroskopische Untersuchungen der Oberfläche nach der Reaktion betrachtet. Abbildung 101 zeigt die Oberfläche *ex situ* (UHV, Raumtemperatur) nach Reaktion bei 220 °C im STM. Die allgemeine Topographie, also vor allem die durchschnittliche Terrassengröße, hatte sich im Vergleich zur *in situ*-Messung unter Reaktionsbedingungen nicht merklich geändert. Abbildung 101 (a) lässt vermutlich den Einfluss von während des Abkühlens und Evakuierens adsorbiertem Sauerstoff erkennen. Im vergrößerten Ausschnitt wird schwach eine nur sehr lokal geordnete 2er-Periodizität angezeigt. Ein ähnliches Bild zeigte sich nach Hochtemperatur-O₂-Dosierung unter UHV-Bedingungen (Kapitel 4.1.3; Abbildung 44 und Abbildung 45). Zudem zeigte die Erscheinung der Oberfläche auffällige Gemeinsamkeiten mit der Oberfläche bei 220 °C im UHV (Kapitel 4.1.1.3; Abbildung 29). Diverse kleine Partikel, dargestellt als helle und dunkle Punkte in Abbildung 101 (a), bedeckten die Oberfläche. Die Stufenkanten wirkten mitunter „angefressen“, [weißer Pfeil in Abbildung 101 (a)]. Beobachtet

wurden auch monoatomare Inseln [schwarzer Pfeil in Abbildung 101 (a)], die ebenso untypisch für die aktive Oberfläche im *in situ*-Experiment waren. An einigen Stellen auf den Terrassen waren zudem Inseln mit einer quadratischen Überstruktur von 5 Å Kantenlänge zu sehen [Abbildung 101 (b)]. Hierbei handelte es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Oberflächencarbid Co_2C , welches auch bei 220 °C im UHV beobachtet wurde. Im STM dargestellt wurde in diesem Experiment nur die „quadratische“ Subzelle, die Streifen waren nicht zu erkennen. Daneben war eine unregelmäßige Struktur aus teilweise kondensierten gleichseitigen Dreiecken unterschiedlicher Größe zu erkennen. Dargestellt wurden die etwa 10 Å breiten Kanten der Dreiecke in Form dunkler Linien. Das Übersichtsbild aus Abbildung 101 (c) lässt ebenfalls diese Dreiecksstrukturen zu erkennen. Die Dreiecksseiten verliefen kollinear zu den $\langle 100 \rangle$ -Substratrichtungen und besaßen variierende Längen im Bereich von wenigen zehn Ångström [jeweils beispielhaft durch ein rotes Dreieck in Abbildung 101 (b) und (c) markiert]. Prinzipiell wurden Dreiecksstrukturen dieser Orientierung bisher in zwei ganz unterschiedlichen Experimenten beobachtet. Zum einen traten sie nach Hochtemperatur O_2 -Dosierung unter UHV-Bedingungen auf (Abbildung 45), zum anderen während *in situ*-Hochdruck- und Hochtemperatur CO-Dosierungen (Abbildung 66). Die Zuordnung der hier beobachteten Ausprägung fällt schwer. Nach O_2 -Dosierung bestanden die Kanten der Dreiecke aus hellen Punkten im zweifachen Abstand der Substrattranslationsperiode. Dieselbe Translationssymmetrie wurde nun auch entlang der Kanten im *ex situ*-Experiment [Abbildung 101 (b)] gemessen, nie aber in *in situ*-Experimenten bei erhöhten CO-Drücken und Temperaturen.^[248] Die Anordnung der Dreiecke und die abgesenkte (dunkle) Darstellung der Kanten in Abbildung 101 (b) und (c) erinnern trotzdem stark an die Dreiecke im CO-Experiment. Nach den CO-Experimenten wurde nie Sauerstoff XP-spektroskopisch nachgewiesen. Es wird davon ausgegangen, dass die im CO-Experiment und in Abbildung 101 beobachteten Dreiecke im Zusammenhang mit einer Kohlenstoff-induzierten Rekonstruktion der Oberfläche stehen.

Möglicherweise waren die nach der Reaktion beobachteten Strukturen tatsächlich bereits während der Reaktion vorhanden, wurden aber im STM nicht aufgelöst, da sie von der mobilen Adsorptionsphase der Reaktionsteilnehmer überdeckt waren. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die hier beobachteten Unterschiede zur *in situ*-STM-Messung in Reaktionsgas durch Effekte verschuldet werden, welche sich erst nach Reaktion auf die Oberfläche auswirkten. Hier kann zum einen die Adsorption aus dem Restgas angeführt werden. Diese Problematik wurde bereits bei der Diskussion der XPS-Daten genannt. Zum anderen ist es aber auch denkbar, dass sich bereits während der Reaktion auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen beim Evakuieren und Abkühlen umordnen. Atomarer Kohlenstoff aus der CO-Dissoziation könnte dabei zum Beispiel im Zusammenhang mit der Bildung der Carbidphase stehen.^[169]

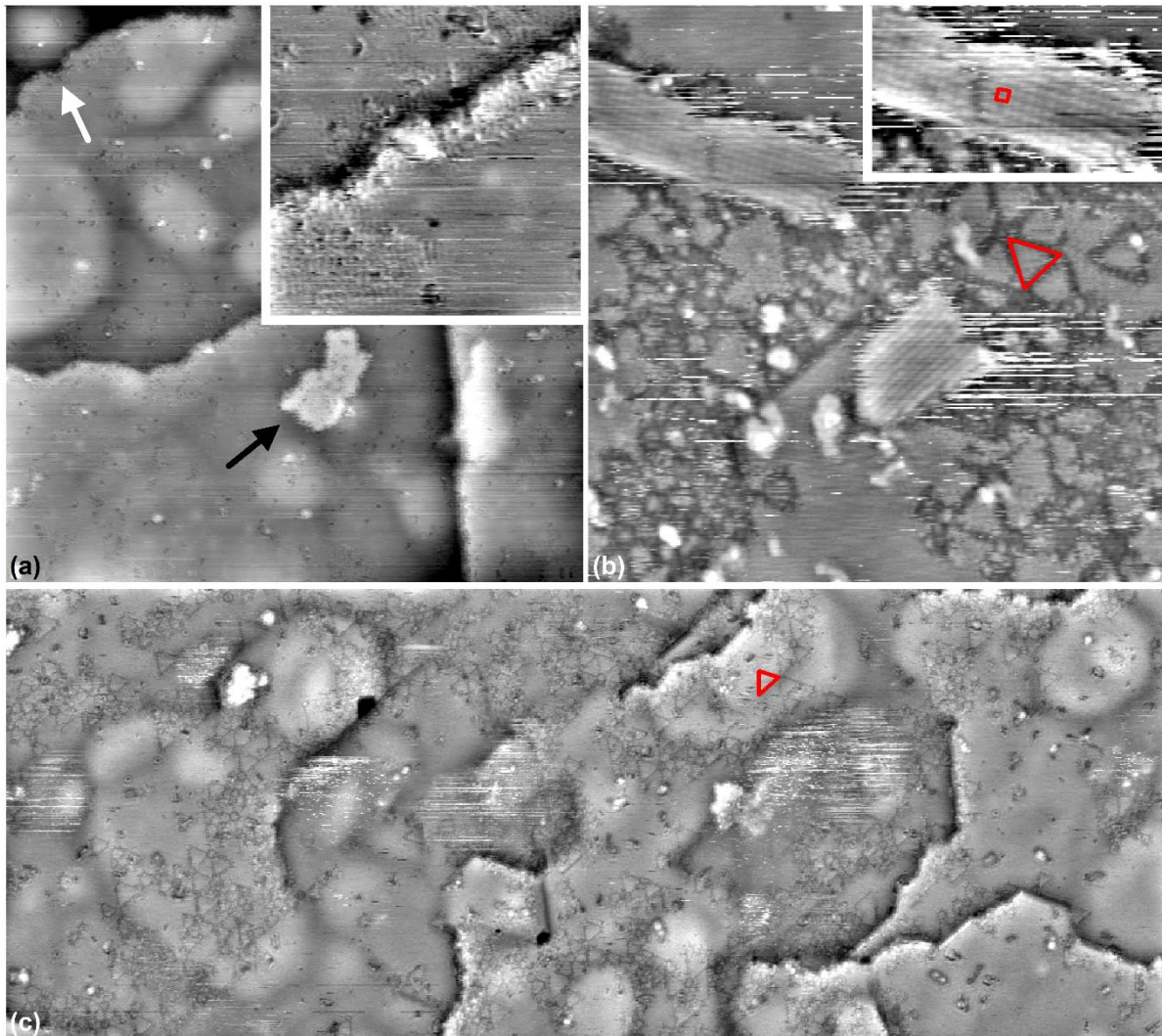


Abbildung 101: *Ex situ*-STM-Bilder ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert) auf Co(0001) nach Reaktion bei 220°C in 11 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$, B03). (a) Aufnahme ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$) mit vergrößertem Bereich aus der Bildmitte. (b) Aufnahme ($350 \text{ \AA} \times 350 \text{ \AA}$) mit Vergrößerung der oberen Carbid-Insel. Die quadratische Einheitszelle ist in rot markiert. (c) Übersichtsbild ($760 \text{ \AA} \times 1980 \text{ \AA}$).

Abbildung 102 zeigt ein *ex situ*-STM-Übersichtsbild nach Reaktion bei 250°C . Die Topographie zeigte auf dieser Skala keine deutlichen Unterschiede zur sauberen Oberfläche im UHV. Zu sehen ist auf den Terrassen jedoch eine Vielzahl adsorbierter Partikel und an einigen Stellen die Bildung des geordneten Oberflächencarbids Co_2C (rote Pfeile).

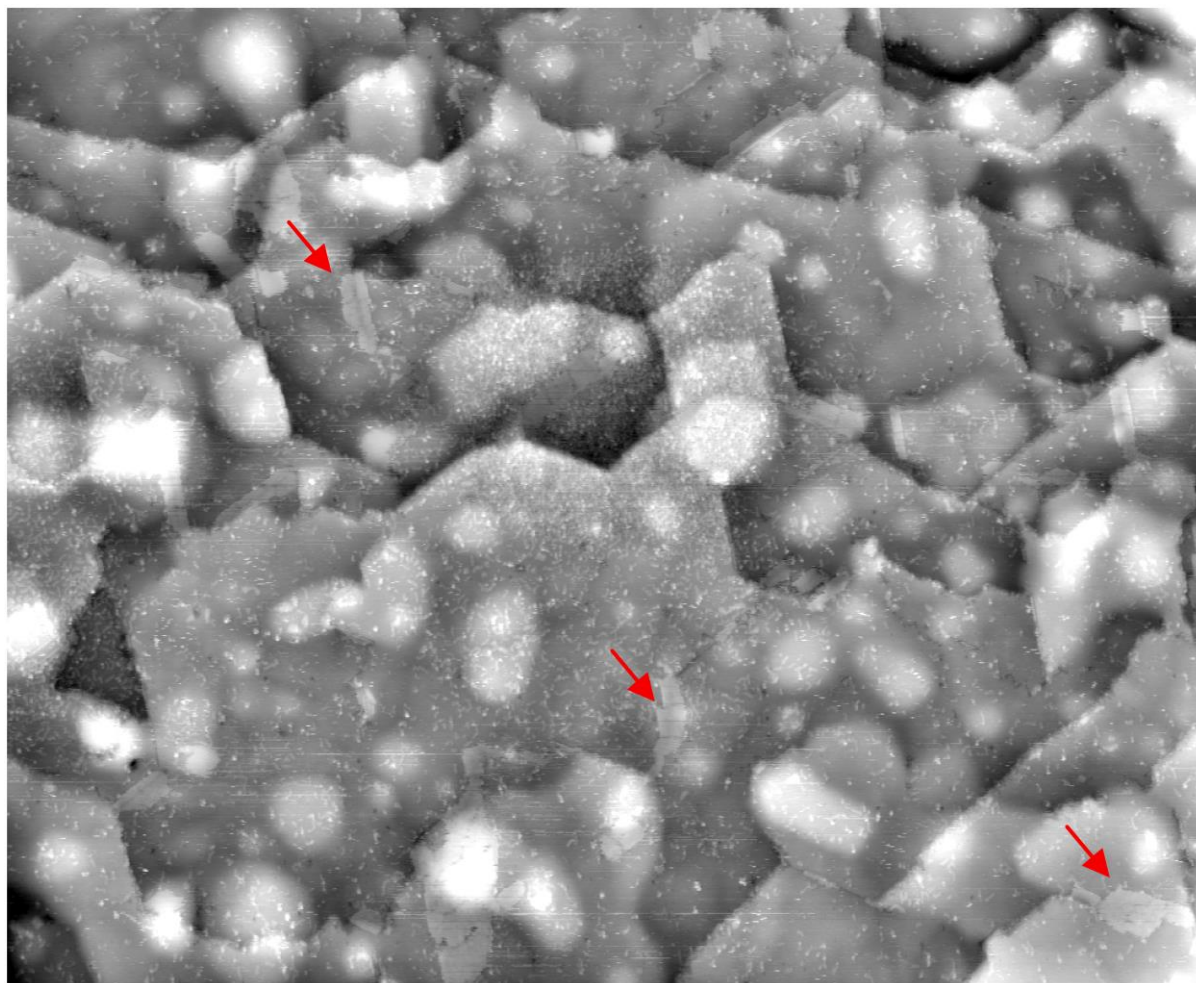


Abbildung 102: *Ex situ*-STM-Bild ($2450 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert) auf Co(0001) nach Reaktion bei 250 °C in 11 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$, B07).

Detailaufnahmen (Abbildung 103) lassen vermuten, dass Umformungen an Stufenkanten nach Reaktion bei der höheren Temperatur von 250 °C weniger ausgeprägt waren, als zuvor nach Reaktion bei 220 °C . Die zur Verfügung stehenden Daten lassen hier keine Unterschiede zur sauberen Oberfläche erkennen. Einige Relevanz besitzt die erneute Anwesenheit der Ketten-ähnlichen Adsorbate. Diese sind vor allem in Abbildung 103 (a) überall auf der Oberfläche gut zu erkennen. Mit Längen im Bereich von 20 \AA waren die Ketten hier kürzer als in den obig beschriebenen *in situ*-Experimenten. Grund hierfür könnte die höhere Temperatur von 250 °C (gegenüber 220 °C) gewesen sein, bei welcher eine schnellere Kinetik der Hydrierung die Bildung längerer Ketten unterdrückte. Die Höhe der Ketten wurde erneut zu etwa 1 \AA bestimmt. Dass die Ketten auch unter UHV-Bedingungen abgebildet wurden, lässt den Einfluss der Tunnelspitze unter Reaktionsbedingungen als Ursache für diese Adsorbatphase ausscheiden und verstärkt die Vermutung, dass es sich hierbei wirklich um die wachsenden Kohlenwasserstoffketten der Fischer-Tropsch-Reaktion handelt. Die roten Striche in Abbildung 103 (b) zeigen die erneute Präsenz des Cobaltcarbids an. Der Abstand

zwischen den Streifen betrug 5 \AA . Dies entspricht der Länge des Gittervektors der quadratischen Subzelle des Carbids (Kapitel 4.1.1.3).

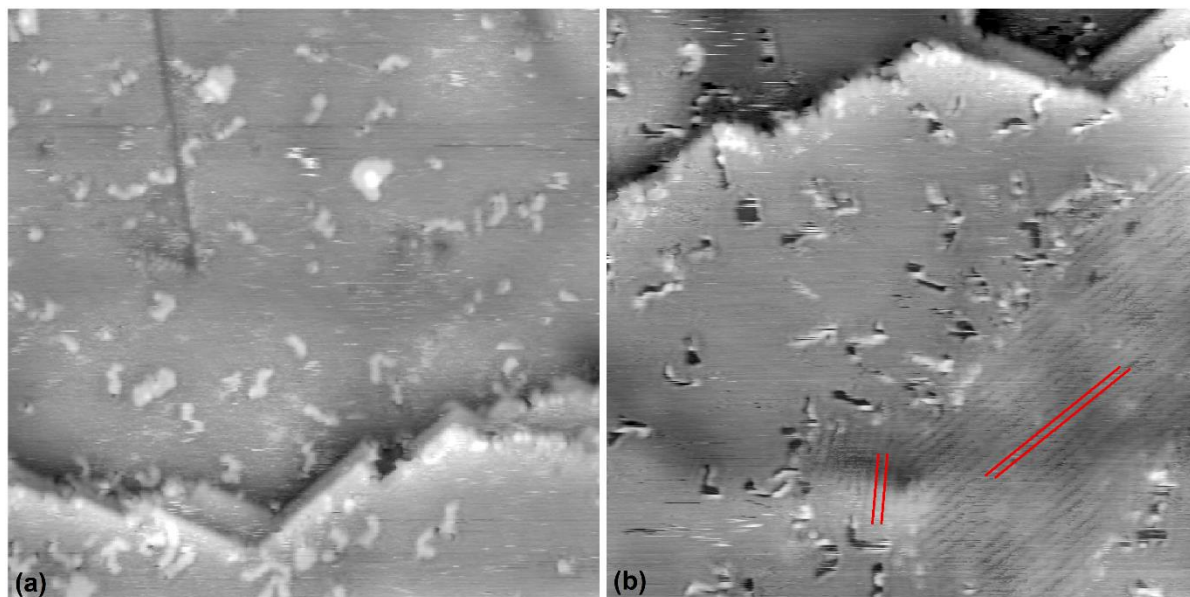


Abbildung 103: *Ex situ*-STM-Bilder auf Co(0001) nach Reaktion bei $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in 11 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$; B07). (a) ($400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert). (b) Bild mit Markierung der Carbidgephase in Rot. Der Abstand der Streifen wurde zu 5.0 \AA bestimmt ($300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$, $I_t = 2.25 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert).

Abbildung 104 schließlich zeigt *ex situ*-STM-Aufnahmen des einkristallinen Co(0001)-Films nach Reaktion bei $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (B01). Bereits beschrieben wurde die deutliche Abweichung im *ex situ*-XPS (Tabelle 17) im Vergleich zu allen anderen Reaktionsexperimenten mit H_2 der Reinheit 99.9999 %. Dieses war die einzige Messung mit dem schwefelfreien H_2 , bei der dennoch Schwefel in Form einer sulfidischen Spezies auf der Oberfläche nachgewiesen wurde. Schwefelquelle war vermutlich das Volumen des Cobalt-Films. Gleichzeitig wurden hier auch die größten relativen Anteile an Kohlenstoff bestimmt. Auch im STM ließen sich Unterschiede zu den Experimenten an Volumeneinkristallen finden. Die Terrassen waren übersät mit kleinen Partikeln, erkennbar an der allgemeinen Rauigkeit der Terrassen. Es wurden stark kondensierte Varianten der Ketten-artigen Adsorbate mit einer Höhe von 1 \AA und auch zahlreiche Inseln der Höhe einer atomaren Stufe (2 \AA) gemessen. Die ursprüngliche gerade oder leicht geschwungene Form der Stufenkanten war kaum noch erhalten. Offensichtlich trat eine starke Umordnung der Oberfläche auf. Ursächlich ist vermutlich die Partizipation von Schwefel, dessen Einfluss im folgenden Kapitel genauer untersucht wird.

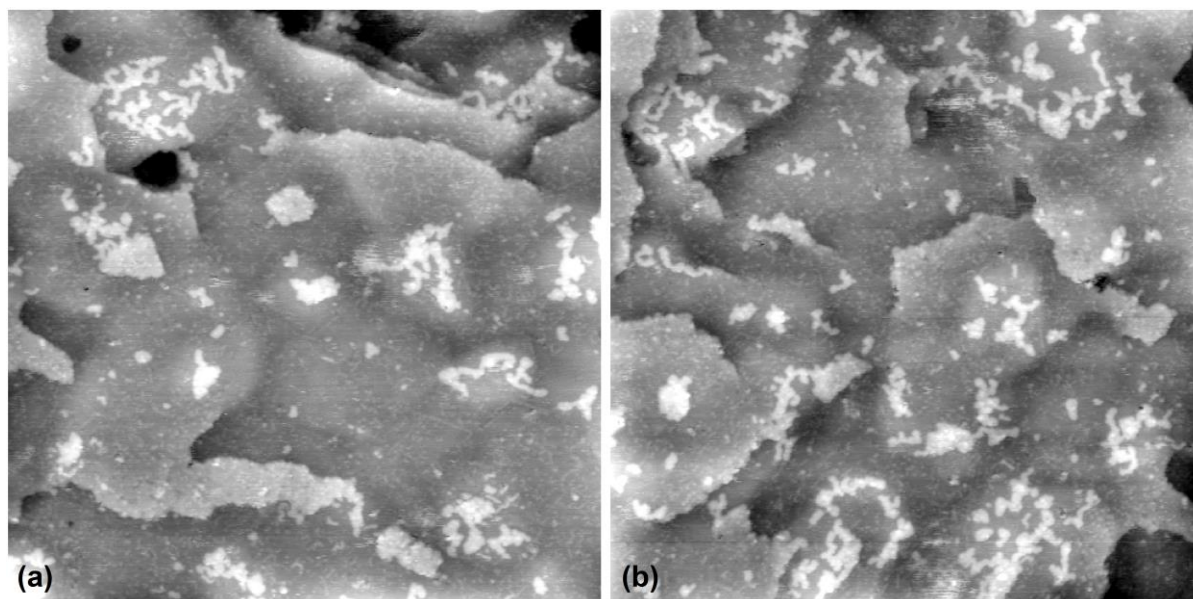


Abbildung 104: *Ex situ*-STM-Bilder ($1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert) auf einem einkristallinen Co(0001)-Film nach Reaktion bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ in 11 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$, B01).

Eine Fragestellung dieser Arbeit betraf die Dissoziation von CO auf der Co(0001)-Oberfläche. Bisher ungeklärt sind die Fragen nach dem Mechanismus der Dissoziation und nach den aktiven Zentren der Oberfläche, an welchen die Dissoziation stattfindet. In Kapitel 4.1.5 wurden bereits erste Hinweise präsentiert. In UHV-Experimenten wurde anhand von Restrukturierungen an Stufenkanten nach Hochtemperatur-CO-Dosierung die Stufenkante als aktives Zentrum vorgeschlagen. Für den Mechanismus der CO-Dissoziation bedeutete dies, dass eine direkte, also nicht H-assistierte Dissoziation möglich wäre. Ein STM-Experiment in 0.2354 mbar CO bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte erneut Restrukturierungen der Oberfläche. Gleichzeitig wurde jedoch festgestellt, dass Verunreinigungen aus dem Restgas und aus dem eingesetzten CO die Interpretation der Ergebnisse erschweren. Dieser Arbeit nachfolgende Untersuchungen des Arbeitskreises widmen sich nun dieser Problematik. Nach Hochtemperatur-Synthesegasdosisierung unter UHV-Bedingungen (Kapitel 4.1.5) wurde keine Restrukturierung der Stufenkanten beobachtet. Der wahrscheinliche Grund ist, dass Kohlenstoff, welcher an den Stufenkanten gebunden dortige Umstrukturierungen stabilisiert, in diesem Experiment durch Reaktion mit adsorbiertem Wasserstoff unter Bildung von Methan entfernt wurde. In den *in situ*-Reaktionsexperimenten konnten mit dem STM ebenso keine direkten Hinweise auf Ort und Mechanismus der CO-Dissoziation gefunden werden. Dies liegt aller Wahrscheinlichkeit daran, dass die Geschwindigkeit des Prozesses der Dissoziation von CO und der anschließenden Bildung von Methan die begrenzte Zeitauflösung des STM-Experiments überschreitet.

Gleichwohl lassen sich anhand der in diesem Kapitel dargestellten experimentellen Ergebnisse neue Kenntnisse über den Zustand der in der Fischer-Tropsch Synthese katalytisch aktiven Cobaltoberfläche ableiten. Gewonnen wurden die ersten hochauflösenden *in situ*-

STM-Daten der Co(0001)-Oberfläche bei experimentellen Bedingungen, bei denen die katalytische Bildung von Methan mit dem QMS nachgewiesen wurde ($T = 220\text{ °C}$; $p = 10\text{ mbar}$; $\text{H}_2 : \text{CO} = 40 : 1$). Die Qualität der STM-Daten war dabei trotz der harschen Bedingungen vergleichbar mit der üblichen Qualität von UHV-Daten. Grund hierfür ist vermutlich die reduzierende Reaktionsgasatmosphäre von CO und H_2 , welche Oxidationsreaktionen der Tunnelspitze verhinderte. Die *in situ*-STM-Aufnahmen zeigten die unrestrukturierte, metallische Oberfläche als aktive Phase. *Ex situ*-XPS bestätigte dies weitgehend, da lediglich geringe Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff gemessen wurden. Ausgeschlossen wurde somit die Präsenz eines aktiven Oberflächencarbid oder -oxids. Die in der Literatur führende Vorstellung einer aktiven Cobaltoberfläche im metallischen Zustand wurde bestätigt.^[24] Die Daten sind kompatibel mit einer mobilen, gemischten Adsorbatphase auf den Terrassen. Eine geordnete Überstruktur, wie etwa die bei gleichem CO-Partialdruck und gleicher Temperatur in reiner CO-Atmosphäre beobachtete $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ -Struktur war nicht vorhanden. Bevorzugt an, beziehungsweise in der Nähe von, monoatomaren Stufen wurden jedoch Ketten-ähnliche Adsorbate gemessen, welche als langkettige Produkte der Fischer-Tropsch-Reaktion interpretiert wurden. Allein aufgrund ihrer geringen Anzahl konnten langkettige Produkte trotzdem nicht im QMS detektiert werden. Die Bevorzugung von Stufenkanten mag einen indirekten Hinweis auf den Ort der CO-Dissoziation liefern. Findet die CO-Dissoziation an Stufenkanten statt, so befindet sich dort eine hohe Konzentration an C_1 -Spezies, welche zum Wachstum der Ketten benötigt werden. Die Ketten-ähnlichen Adsorbate wurden auch noch nach der Reaktion in *ex situ*-STM-Experimenten im UHV gefunden, was die Hinweise verdichtete, dass es sich bei den Adsorbaten um die wachsenden Ketten der Reaktion handelte. Darüber hinaus zeigten sich signifikante Unterschiede der Oberfläche im Vergleich zwischen *in situ*- und *ex situ*-STM. Zwar wurde auch in den *ex situ*-Messungen keine massive Umstrukturierung der Oberfläche gefunden, doch wurden gelegentlich geordnete Sauerstoff- und Carbidstrukturen sowie diverse Partikel und kleinere Inseln gemessen. *Ex situ*-Untersuchungen können folglich zwar unterstützende Hinweise liefern, nur mit *in situ*-Messungen kann es jedoch gelingen, den aktiven Zustand der katalytischen Oberfläche abzubilden.

In den STM-Experimenten in 10 mbar Synthesegas bei 220 °C wurden keine strukturellen Unterschiede zur sauberen Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur gefunden. Fransen an Stufenkanten zeigten zwar eine gewisse Beweglichkeit der Oberflächenmetallatome an, Restrukturierungsphänomene fanden jedoch nicht statt. Dies steht in starkem Kontrast zur allgemeinen Lehrmeinung, welche von einer massiven Umordnung der aktiven Oberfläche ausgeht.^[171] Grundlage dieser Annahme ist nicht zuletzt eine *ex situ*-STM-Studie, welche ein Aufräumen der Co(0001)-Oberfläche nach Exposition in 4 bar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$) und 250 °C beschreibt.^[131] In den obigen Ausführungen wurde jedoch gezeigt, dass derartige *ex situ*-Messungen nicht mehr den unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Zustand der Oberfläche wiedergeben.

Natürlich stellt sich die Frage nach der Bedeutung der vorliegenden Arbeit für den technischen Fischer-Tropsch-Prozess. Im Unterschied zum technischen Prozess wurde zum einen eine sehr H_2 -reiche Synthesegasmischung verwendet, und es verbleibt zum anderen eine Lücke von etwa drei Größenordnungen im Gesamtdruck. Hinweise auf die Relevanz der Ergebnisse kann ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten liefern. Extrapolation auf gemeinsame Reaktionsparameter nach Ribeiro *et al.*^[176] liefert Methanisierungsraten, die um nicht mehr als den Faktor drei von den Raten an geträgerten Modellkatalysatoren und von den Raten an Co-Einkristallen aus anderen experimentellen Studien^[127, 128] entfernt liegen. Die ähnliche Kinetik der Methanisierung bei „technischen“ Fischer-Tropsch-Bedingungen, spricht für einen ähnlichen Zustand der katalytischen Oberfläche. Gewissheit können erst *in situ*-Messungen unter technischen Bedingungen liefern.

Tabelle 17: Übersicht der Reaktionsparameter und der Ergebnisse der *ex situ*-XP-spektroskopischen Auswertung von Reaktionsexperimenten mit Schwefel-freiem H_2 der Reinheit 99.9999 % aus der Stahlflasche (B01 – B07). Angegeben ist für verschiedene chemische Spezies aus S 2p-, C 1s- und O 1s-Region immer die Bindungsenergie in eV und dahinter in Klammern der zugehörige Bedeckungsgrad in %ML.

Exp.	T [°C]	p_{CO} [mbar]	p_{H_2} [mbar]	$H_2 : CO$	t [h]	S 2p _{3/2}	C 1s	O 1s
B01*	220	0.2605	10.7395	41.2	4.5	161.7 (7.2)	283.2 (24.1) 284.4 (17.3)	529.5 (15.5) 530.7 (5.0)
							-	-
B02	220	0.284	10.716	37.7	4.0	-	283.3 (18.6) 284.7 (10.2)	529.7 (16.5) 530.8 (4.0)
							-	-
B03	220	0.259	10.541	40.7	6.0	-	283.3 (11.0) 284.3 (4.4)	529.7 (14.7) 530.7 (2.5)
							-	-
B04*	220	0.254	10.446	41.1	5.5	-	283.3 (7.7) - -	529.6 (14.6) 530.7 (3.3) 532.0 (1.8)
B05*	220	0.255	10.545	41.4	6.0		283.3 (7.6) 285.1 (7.0) -	529.6 (12.4) 530.7 (4.9) -
							-	-
B06	220	0.247	10.853	43.9	6.7	-	283.2 (7.9) 284.4 (6.6) -	529.6 (14.2) 530.7 (3.6) -
							-	-
B07	250	0.262	10.838	41.4	4.8	-	283.1 (3.8) 284.6 (4.1) -	529.6 (11.8) 530.7 (2.7) 532.2 (1.8)

*Experiment an einkristallinem Co(0001)-Film. Sonst: Co(0001)-Volumeneinkristall.

* Kühlung des Gaseinleitungssystems durch flüssigen N_2 .

4.3.4 *In situ*-STM der Katalysatorvergiftung durch Schwefel

Der Einfluss geringer schwefelhaltiger Verunreinigungen im Reaktionsgas wurde im Vorangegangenen bereits in einer verminderten katalytischen Aktivität in QMS-Umsatzmessungen sichtbar. Im Folgenden wird nun ein erster mikroskopischer Einblick in die Vergiftung der katalytisch aktiven Co(0001)-Oberfläche auf atomarer Ebene anhand einer Kombination aus *in situ*- und *ex situ*-STM-Daten zusammen mit XP-spektroskopischer Analytik präsentiert. Verwendet wurde der Schwefel-kontaminierte H₂ der Reinheit 99.999 % aus der Druckgasdose.

Beginnen wird mit der Co(0001)-Oberfläche in einer Atmosphäre von 10 mbar H₂ bei einer Temperatur von 220 °C. Abbildung 105 (a) und (b) sind an der gleichen Position auf der Oberfläche in einem Zeitintervall von 3 min aufgenommen. Wie bereits unter Kapitel 4.1.4 eingehend beschrieben, wurde unter diesen Bedingungen eine veränderliche Oberfläche beobachtet. Fransen an Stufenkanten und Materialumlagerungen (weiße Pfeile in Abbildung 105) zeigten die Beweglichkeit der Oberflächenatome an. Die Mobilität wurde dabei durch die Anwesenheit von Schwefel erhöht. *Ex situ*-XPS nach solch einem Experiment lieferte eine mit 16 %ML an sulfidischem Oberflächenschwefel bei einer Bindungsenergie des S 2p_{3/2}-Peaks von 161.8 eV bedeckte metallische Cobaltoberfläche zusammen mit einigem Kohlenstoff (16 %ML) und Sauerstoff (11 %ML) (Abbildung 54 in Kapitel 4.1.4).

In diesem Fall wurde jedoch nicht evakuiert, sondern es wurden zusätzlich 2.5 mbar CO in die STM-Kammer eingeleitet, sodass die Probe bei 220 °C einem Druck von 12.5 mbar Synthesegas (H₂ : CO = 4 : 1) ausgesetzt war (B08). Wenige Minuten nach CO-Einlass konnten erneut STM-Bilder an einer neuen Stelle der Probenoberfläche aufgenommen werden [Abbildung 105 (c) und (d)]. Zu erkennen ist eine deutliche Änderung der Oberflächenmorphologie. Die Mobilität der Oberfläche war nun aufgehoben. Die Stufenkanten waren nicht mehr ausgefranst, Materialumlagerungen wurden nicht mehr beobachtet. Die zuvor rundlichen Stufenkanten waren hier kollinear zu den $\langle\bar{1}00\rangle$ -Substratrichtungen orientiert. Auf den vormals glatten Terrassen war eine neue Rauheit zu erkennen.

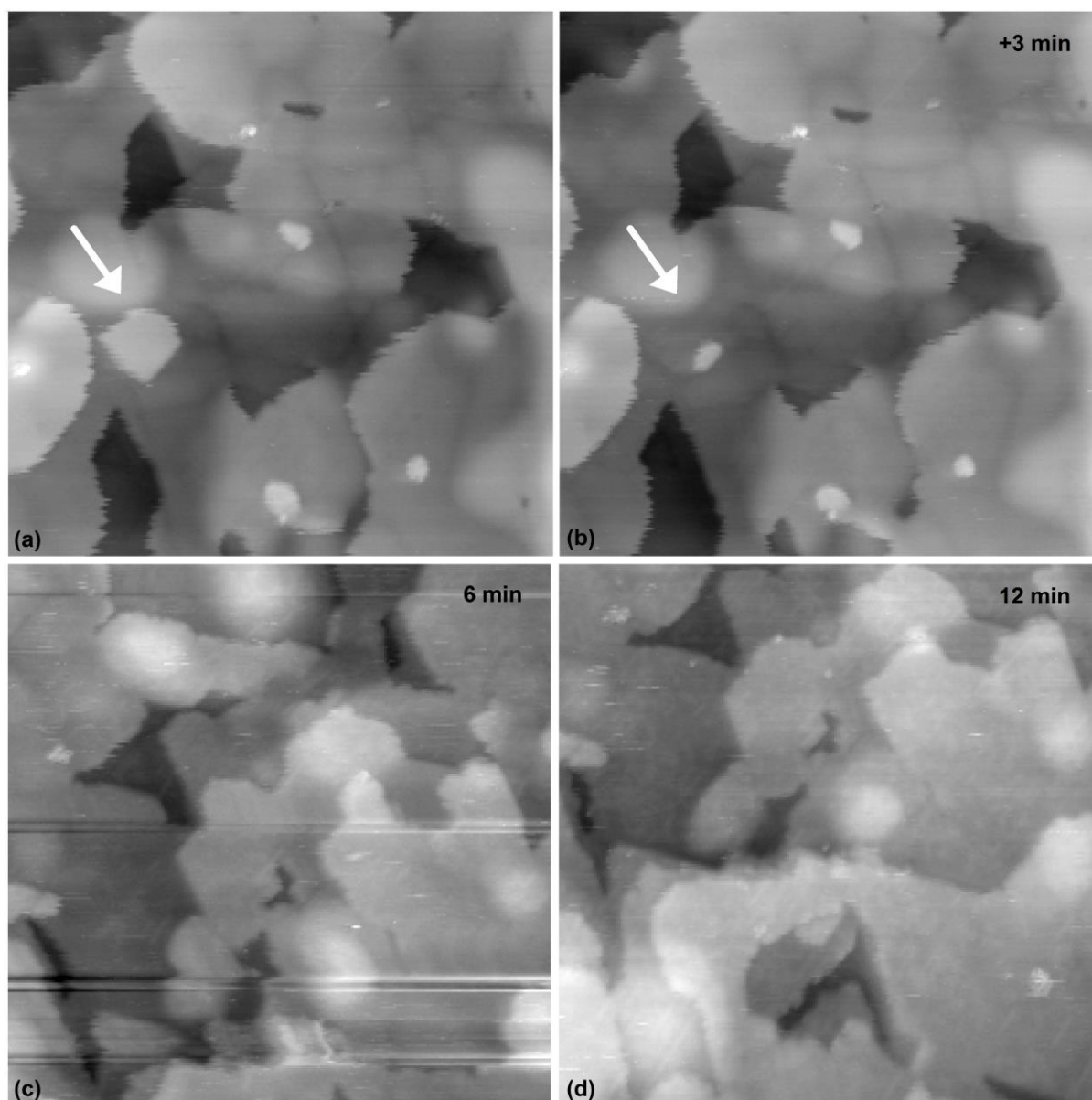


Abbildung 105: STM-Bilderfolgen der mobilen Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C ($900 \text{ \AA} \times 900 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$). (a) und (b): In 10 mbar H_2 . Zwischen den Bildern liegen etwa drei Minuten. Die weißen Pfeile markieren eine Stelle mit signifikanter Materialumlagerung. (c) und (d): An neuer Stelle 6 min und 12 min nach Einlass von 2.5 mbar CO ($\text{H}_2 : \text{CO} = 4 : 1$, B08).

Deutlicher werden die Änderungen in einem zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommenen STM-Bild (Abbildung 106, 35 min nach CO-Einlass). Zu erkennen sind kettenartige Strukturen (beispielhaft markiert durch einen blauen Pfeil). Über deren Bedeutung als wachsende Kohlenwasserstoffketten wurde bereits im vorangegangenen Kapitel spekuliert. Zudem waren Teile der Oberfläche von einer Streifenphase bedeckt (markiert mit einem roten Pfeil). Die Streifen verliefen entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Substratrrichtungen. Der Abstand zwischen den Streifen wurde zu 13 \AA bestimmt. Dies entspricht der dreifachen Translationsperiode des Substrats in dieser Richtung ($3 \sqrt{3} \cdot 2.51 \text{ \AA} = 13.04 \text{ \AA}$). Eine möglicherweise verwandte Struktur wurde bereits nach Dosierung von H_2S unter UHV-Bedingungen beobachtet (siehe

Kapitel 4.1.2). Auch hier existierten Streifen entlang der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Substratrichtungen, allerdings mit Abständen von etwa 10 Å und 20 Å zueinander (Abbildung 34). Wie bereits nach H_2S -Dosierung trat erneut das Bienenwabenmotiv mit $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Symmetrie auf (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 106). Aus der Fouriertransformierten ergibt sich für die Streifenphase eine Gitterkonstante von 9.4 Å und ein Rotationswinkel von 23° bezüglich der der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Substratrichtungen.

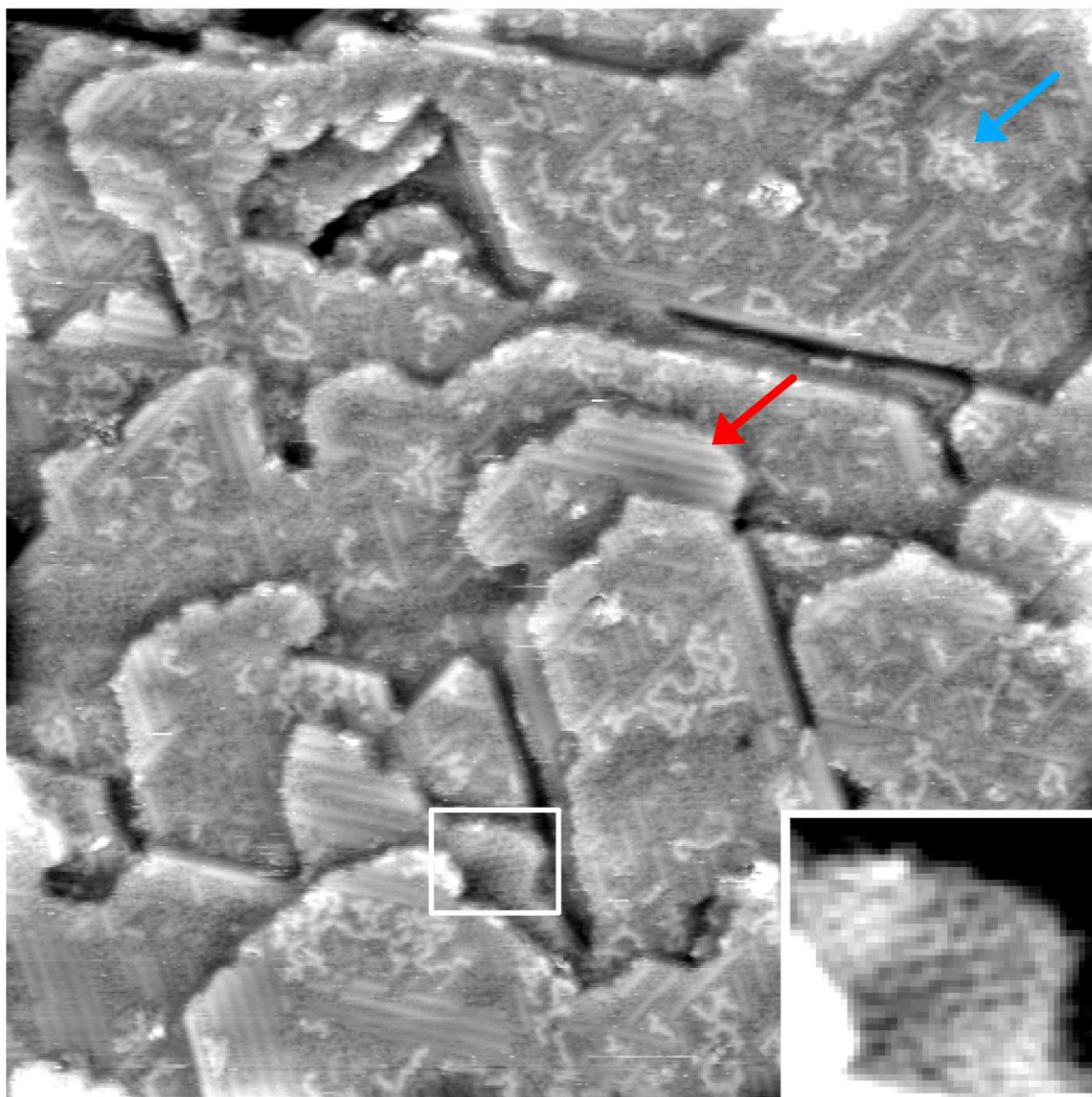


Abbildung 106: Gefiltertes STM-Bild auf Co(0001) in 12.5 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 4 : 1$, B08) bei 220°C ($1000\text{ Å} \times 1000\text{ Å}$, $I_t = 0.7\text{ nA}$, $U_t = +1.5\text{ V}$). Das Bild wurde 35 min nach Einlass von 2.5 mbar CO aufgenommen. Der Einschub (rechts unten) aus dem weißen Kasten zeigt einen Bereich mit der $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Struktur. Der rote Pfeil markiert einen Bereich mit Streifen entlang der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Substratrichtungen. Der blaue Pfeil markiert einen Bereich mit Ketten-ähnlichen Adsorbaten.

Etwa 100 min nach CO-Einlass kam es zu keinen weiteren Veränderungen auf den Terrassen. Die Oberfläche war nun nahezu vollständig mit der Streifenphase bedeckt (Abbildung 107). Auf den Streifen war lokal eine (2x2)-Periodizität vorhanden ($a \approx 5 \text{ \AA}$) [Abbildung 107 (c)]. Die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur wurde nicht mehr beobachtet.

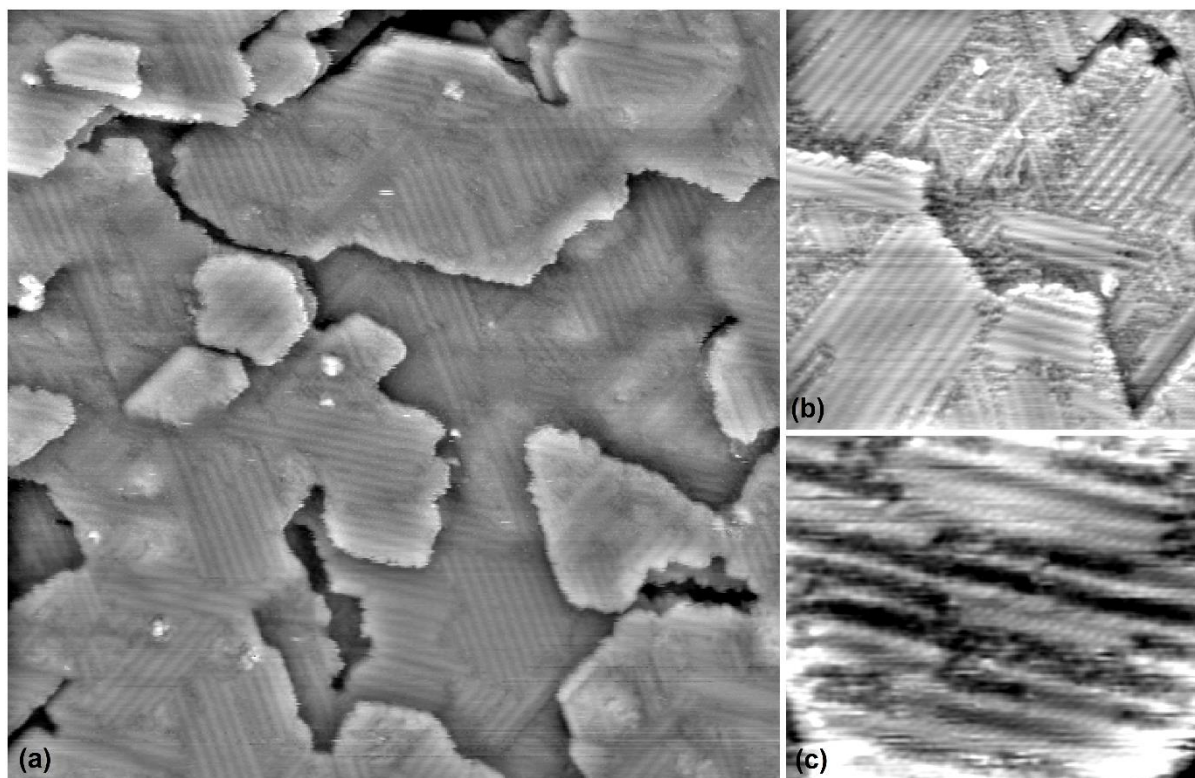


Abbildung 107: gefilterte STM-Bilder auf Co(0001) in 12.5 mbar Synthesegas ($\text{H}_2 : \text{CO} = 4 : 1$, B08) bei 220°C ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$). (a): Endzustand der Oberfläche etwa 100 min nach CO-Einlass ($950 \text{ \AA} \times 950 \text{ \AA}$). (b) Etwa 135 min nach CO-Einlass ($450 \text{ \AA} \times 450 \text{ \AA}$). (c) (2x2)-Periode der Streifenphase ($140 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$). Aufnahme etwa 180 min nach CO-Einlass.

Unter Verwendung des S-kontaminierten H_2 der Reinheit 99.999 % aus der Druckgasdose wurde eine Reihe von weiteren Messungen bei Temperaturen von $220 - 300^\circ\text{C}$, Gesamtdrücken von $1 - 14 \text{ mbar}$ und H_2 -zu-CO-Verhältnissen von $4 : 1 - 42 : 1$ durchgeführt (Tabelle 18). In den *ex situ*-XPS-Untersuchungen nach den Reaktionsexperimenten wurde in allen Fällen eine sulfidische Spezies^[247] bei Bindungsenergien des $\text{S } 2p_{3/2}$ -Peaks von $161.6 - 161.9 \text{ eV}$ und Bedeckungen von $8.9 - 41.4 \text{ \%ML}$ XP-spektroskopisch nachgewiesen. Es lässt sich eindeutig festhalten, dass die Anwesenheit einer sulfidischen Spezies auf der Oberfläche des Co(0001)-Volumeneinkristalls auf Schwefel-Verunreinigungen im H_2 der Reinheit 99.999 % aus der Druckgasdose zurückzuführen ist. Neben Schwefel wurden im XPS stets auch relevante Mengen an Oberflächenkohlenstoff detektiert. Wurde hingegen Tieftemperatur-gereinigter H_2 der Reinheit 99.9999 % aus der Stahlflasche verwendet, konnte kein Schwefel und nur wenig Kohlenstoff nachgewiesen werden. Nach den

Reaktionsexperimenten wurde dann eine im Wesentlichen saubere Oberfläche gemessen. Ein Beitrag durch etwaige S-Verunreinigungen im CO wurde nicht gefunden.

Die XP-Spektren des Zustandes aus Abbildung 107, aufgenommen nach Evakuieren und Transfer der Probe (Abbildung 108, Spektren 1), lieferten mit 41.4 %ML die größte Menge an Oberflächensulfid aller durchgeführten Experimente. Hingegen wurden im C 1s-Spektrum vergleichsweise eher geringe Mengen Kohlenstoff bestimmt, nämlich 17.2 %ML einer carbidischen Spezies (283.6 eV) und 6.3 %ML einer graphitischen Spezies (284.5 eV).

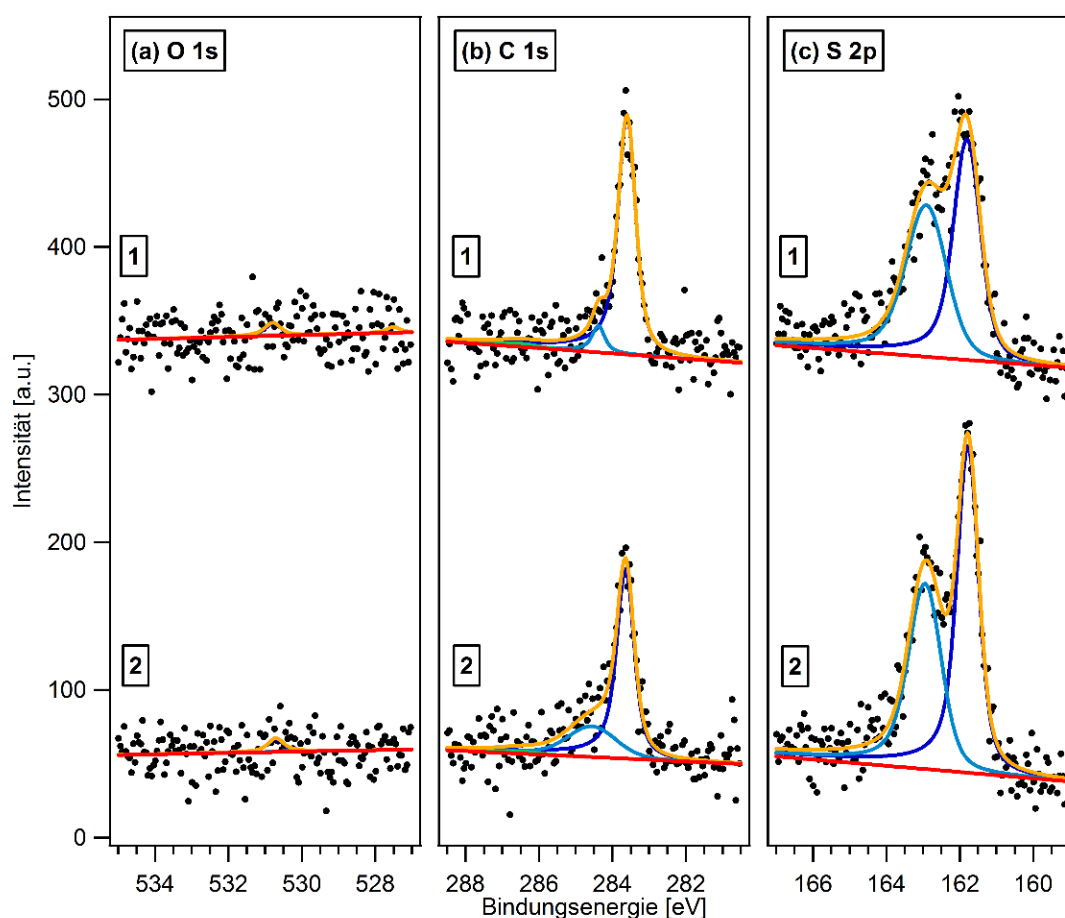


Abbildung 108: XP-Spektren mit gemeinsamer skaliert y-Achse mit Anpassungsfunktion der (a) O 1s-, (b) C 1s- und (c) S 2p-Region auf Co(0001) aufgenommen im UHV nach Reaktionsexperimenten unter Verwendung des Schwefel-kontaminierten H_2 aus der Druckgasdose. 1: nach 12.5 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 4 : 1$, B08) bei 220 °C. 2: nach 14 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 30 : 1$, B10) bei 220 °C.

Nach dem Reaktionsexperiment wurde die Oberfläche zusätzlich bei Raumtemperatur unter UHV-Bedingungen im STM untersucht [Abbildung 109 (a)]. Der zuvor unter Reaktionsbedingungen *in situ* beobachtete Zustand der Oberfläche blieb erhalten. Die Erscheinung der Oberfläche im STM in Abbildung 107 (a) und in Abbildung 109 (a) ist identisch.

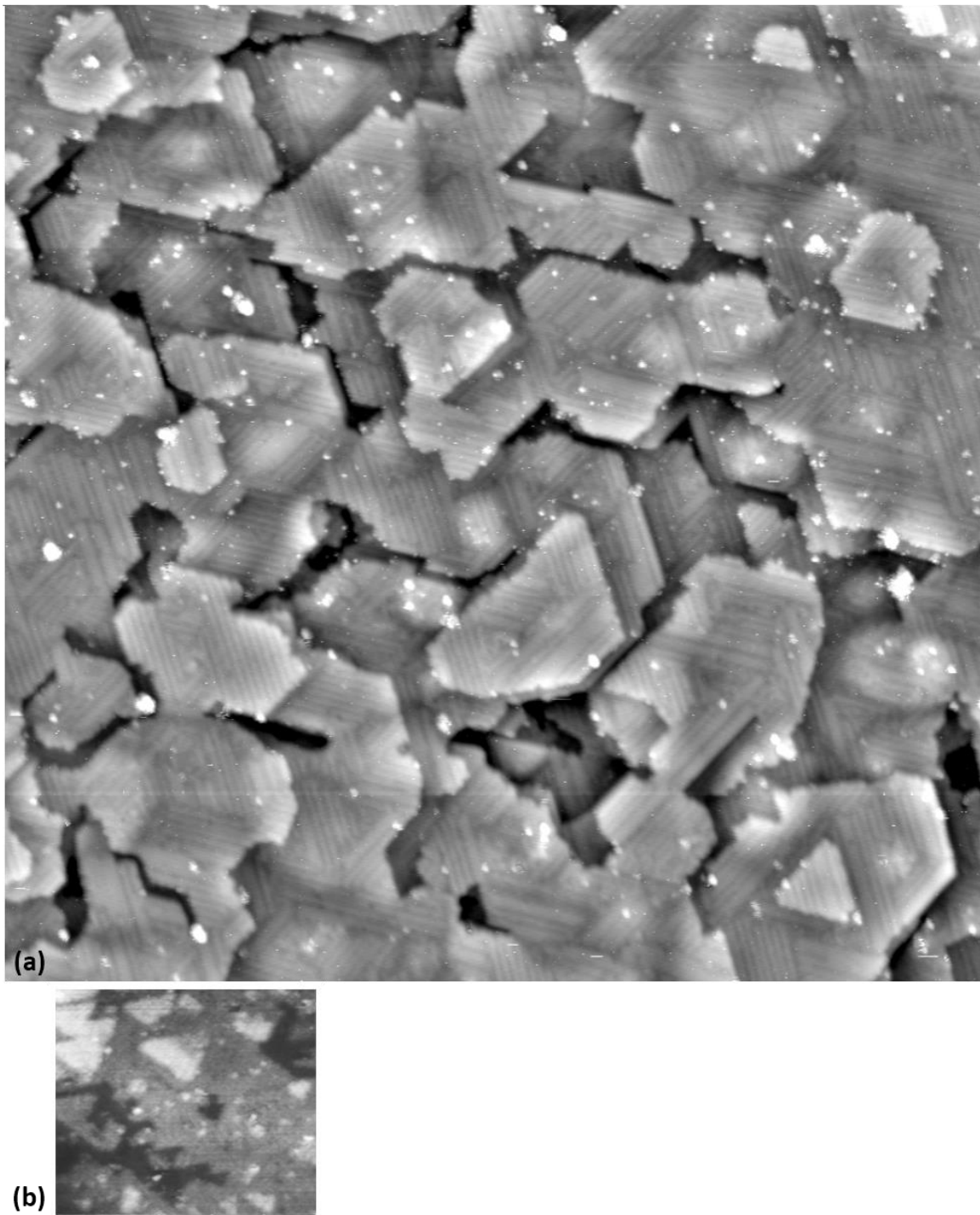


Abbildung 109: STM-Aufnahmen auf Co(0001). Beide Bilder im gleichen Maßstab. (a) *Ex situ*-Aufnahme bei Raumtemperatur im UHV nach Reaktion bei 220 °C in 12.5 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 4 : 1$, B08) ($1800 \text{ \AA} \times 1800 \text{ \AA}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_t = +1.5 \text{ V}$, gefiltert). (b) Literatur-*ex situ*-STM-Bild bei Raumtemperatur im UHV von Wilson und de Groot^[131] nach Reaktion in 4 bar Synthesegas ($H_2 : CO = 2 : 1$) bei 250 °C ($430 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$).

Anders als in den im vorigen Kapitel beschriebenen Reaktionsexperimenten unter Verwendung von schwefelfreiem H_2 traten nun keine Veränderungen der Oberfläche durch das Evakuieren der Kammer und das Abkühlen der Probe auf. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass die *ex situ*-XPS-Daten sehr genau den chemischen Zustand der Oberfläche in der Reaktion wiedergeben.

Besonderes Augenmerk verdient der Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Oberfläche mit den Literaturdaten von Wilson und de Groot^[131], wo eine Co(0001)-Oberfläche in einer Reaktorzelle 4 bar Synthesegas ($H_2 : CO = 4 : 1$) bei 250 °C ausgesetzt wurde. Anschließend wurde die Probe ohne Luftkontakt in eine UHV-Kammer transferiert und dort bei Raumtemperatur im UHV untersucht [Abbildung 109 (b)]. Diese vielzitierte *ex situ*-STM-Studie dient als eines der Hauptargumente für die in der Literatur überwiegend akzeptierte Vorstellung einer Restrukturierung der aktiven Cobaltoberfläche in der Fischer-Tropsch-Synthese. Die Daten von Wilson und de Groot zeigen ein ähnliches Aufräumen der Oberfläche unter Bildung kleiner monoatomarer Cobalt-Inseln mit ausgerichteten Stufenkanten [Abbildung 109 (b)], wie es in der vorliegenden Arbeit nur unter Verwendung des Schwefelkontaminierten H_2 beobachtet wurde [Abbildung 109 (a)].

Ganz anders als im Fall der im vorigen Kapitel präsentierten Experimente mit Schwefel-freiem H_2 , wo eine glatte nicht restrukturierte Oberfläche beschrieben wurde, wurde nun eine Restrukturierung durch den Einfluss von Schwefel beobachtet, welche zudem große Ähnlichkeiten zu den Literaturdaten von Wilson und de Groot aufweist. In der Literatur wurde die Umordnung der Oberfläche allerdings nicht in Verbindung mit der Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch Schwefel gebracht. In der Literaturstudie wurde zudem keinerlei Analytik zusätzlich zu den *ex situ*-STM-Daten präsentiert. Daher sind weder die katalytische Aktivität noch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bekannt.

Ein weiteres Experiment wurde unter Reaktionsbedingungen durchgeführt, welche den Bedingungen der QMS-Umsatzmessungen sehr nahe liegen. Abbildung 110 zeigt die Co(0001)-Oberfläche bei 220 °C in 14 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 30 : 1$, B10). Zu erkennen ist eine sehr ausgeprägte Restrukturierung der Oberfläche. Die Ausbildung von Inseln mit wenigen 10 Å im Durchmesser entspricht einem deutlichen Aufräumen der Oberfläche [Abbildung 110 (a)]. Die Stufenkanten waren häufig entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Substratrichtungen orientiert und wiesen teilweise eine lokale (2x2)-Periodizität auf [roter Pfeil in Abbildung 110 (b)]. Auch auf den Terrassen waren Streifen in Substratorientierung zu erkennen [blauer Pfeil in Abbildung 110 (c)]. Schließlich zeigte sich erneut das Honigwabenmotiv der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur [weißer Pfeil in Abbildung 110 (b)].

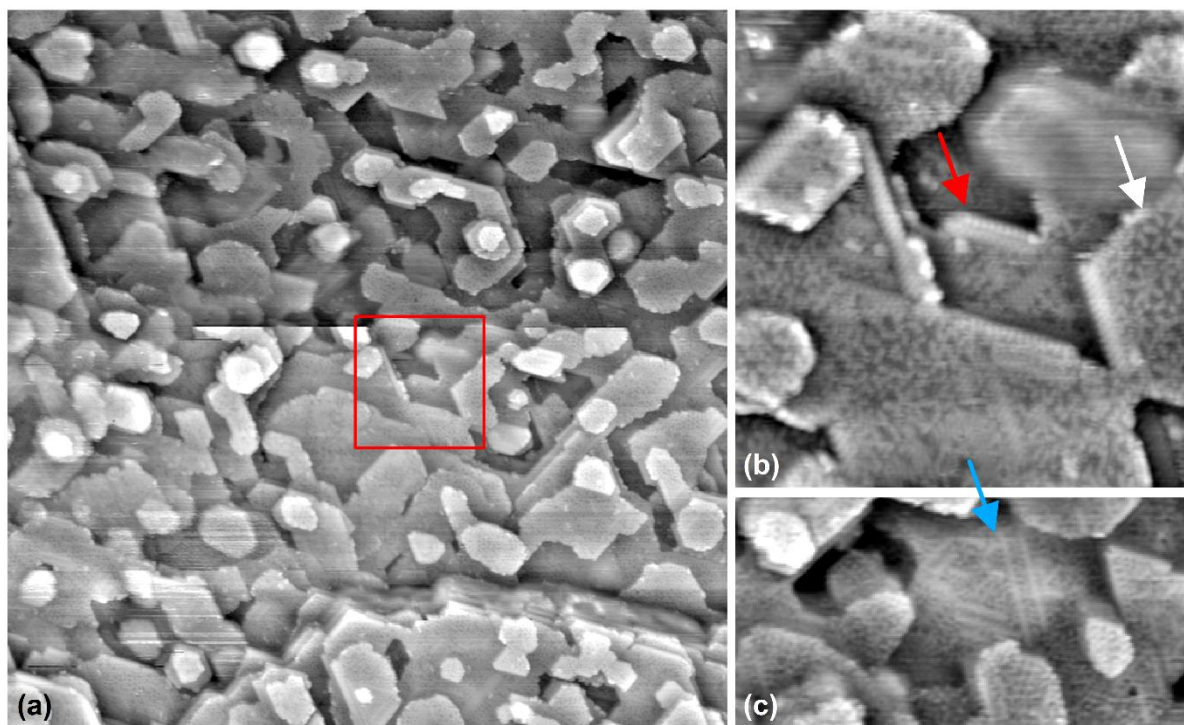


Abbildung 110: Gefilterte STM-Bilder auf Co(0001) in 14 mbar Synthesegas ($H_2 : CO = 30 : 1$, B10) bei 220 °C ($I_t = 0.7$ nA; $U_t = +1.5$ V). (a) Übersichtsbild (1380 Å x 1380 Å). (b) Vergrößerung des Bereichs im roten Kasten aus (a) (290 Å x 280 Å). Der rote Pfeil zeigt einen Streifen mit lokaler (2x2)-Periodizität an. Der weiße Pfeil markiert einen Bereich der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Wabenstruktur. (c) Der blau Pfeil zeigt einen Bereich mit orientierten Streifen auf einer Terrasse an (250 Å x 500 Å).

Auch dieser Zustand wurde nach dem Evakuieren der STM-Zelle und dem Abkühlen auf Raumtemperatur weiter im STM untersucht (Abbildung 111). Wie in der *in situ*-Messung sah man die aufgeraute Oberfläche mit Streifen auf den Terrassen [Abbildung 111 (a)], die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur, welche einen Großteil der Oberfläche bedeckte, und die (2x2)-Periodizität an Stufenkanten [weißer und roter Pfeil in Abbildung 111 (b)]. Die Oberfläche blieb wie im obigen Experiment nach der Reaktion konserviert. Es ist daher erneut davon auszugehen, dass die XP-spektroskopisch erhaltene chemische Zusammensetzung der Oberfläche die Zusammensetzung der aktiven Oberfläche widerspiegelt. Bestimmt wurden 34.1 %ML einer sulfidischen Spezies^[247] bei einer Bindungsenergie des S 2p_{3/2}-Peaks von 161.8 eV, außerdem 20.3 %ML einer carbidischen Spezies^[110, 241] bei einer Bindungsenergie von 283.5 eV des C 1s-Peak. Diese großen Mengen an Kohlenstoff lassen für die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur eine gemischte Carbid-Sulfid-Adsorbatphase annehmen. Auch nach dem H₂S-Adsorptionsexperiment, nach welchem eine augenscheinlich identische $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Phase im STM gemessen wurde, wurden im AES Schwefel und Kohlenstoff auf der Oberfläche detektiert. Zusammen mit den beobachteten Restrukturierungen der Oberfläche kann für diese Phase zudem eine Rekonstruktion aus C, S und Co angenommen werden. Die Menge an graphitischem Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen^[118, 121] war vernachlässigbar (1.8 %ML bei einer Bindungsenergie von 284.4 eV). Passend dazu waren die

Ketten-ähnliche Adsorbate in den STM-Messungen dieses Experiments nicht beobachtet worden. Im O 1s-Bereich wurde kein Peak gemessen. Die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit der C-S-Phase verhinderte die Adsorption von H₂O aus der Restfeuchte.

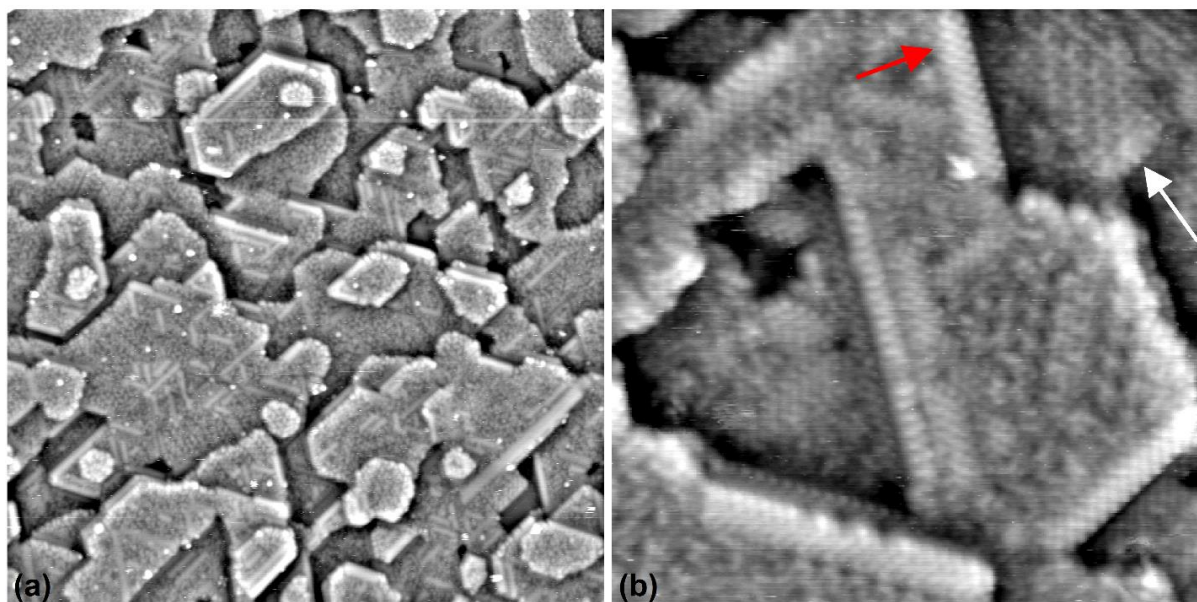


Abbildung 111: *Ex situ*-STM-Bilder (gefiltert) auf einem einkristallinen Co(0001)-Film nach Reaktion bei 220 °C in 14 mbar Synthesegas (H₂ : CO = 30 : 1, B10). (a) Übersichtsbild (940 Å x 940 Å, I_t = 0.7 nA, U_t = +1.5 V). (b) Detailbild mit lokaler (2x2)- (roter Pfeil) und ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstruktur (weißer Pfeil) (210 Å x 210 Å, I_t = 2.25 nA, U_t = +1.5 V).

Die STM-Ergebnisse unter Verwendung von S-kontaminiertem H₂ haben gezeigt, dass die mit QMS gemessene Verringerung der katalytischen Aktivität um etwa den Faktor fünf mit einer massiven Umstrukturierung der Oberfläche einhergeht. Dies äußerte sich in einem Aufräumen der Oberfläche unter Bildung kleiner Inseln, deren Kanten entlang der $\langle 100 \rangle$ -Substratrichtungen ausgerichtet waren. Ein solches Aufräumen der Oberfläche findet sich in der Literatur anhand von *ex situ*-STM-Daten bereits berichtet, allerdings wurde postuliert, dass es den aktiven Zustand der Probe markiert (die Aktivität wurde nicht gemessen).^[131] Möglicherweise müssen diese Literaturergebnisse neu interpretiert werden.

Im Vergleich zum Schwefel-freiem Reaktionsexperiment zeigten sich auch auf den Terrassen neue Strukturen. Wie bereits nach Dosierung von H₂S unter UHV-Bedingungen (Kapitel 4.1.2) wurde erneut eine ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Überstruktur gemessen. Eine solche Struktur ist für Schwefel auf Co(0001) nicht literaturbekannt. In beiden Fällen wurden zudem spektroskopisch Schwefel und Kohlenstoff auf der Oberfläche nachgewiesen. In den Hochdruck-Experimenten bildete sich besagte Phase erst in Gegenwart von CO, nicht in reiner Atmosphäre von S-kontaminierten H₂. Gegensätzlich zu der allgemeinen Annahme einer reinen Adsorptionsphase von Schwefelatomen im vergifteten Zustand, sind die Beobachtungen somit vielmehr konsistent mit einer gemischten S/C-Phase. Folglich kann die

($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-Phase als gemischte Adsorbatphase von sulfidischem Schwefel und carbidischem Kohlenstoff interpretiert werden. Das gleichzeitige Aufräumen der Oberfläche spricht zudem für eine Beteiligung einer Rekonstruktion des Cobalts. Eine Rekonstruktion bedingt im Allgemeinen eine veränderte Dichte von Substratatomten und verlangt demnach einen Materialtransport, als dessen natürliche Folge sich ein Aufräumen der Oberfläche ergibt. Gemessen wurden zudem Streifen, die im Abstand von je etwa 13 Å entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen verliefen und auf welchen partiell eine (2x2)-Überstruktur aufgelöst wurde, bei welcher es sich vermutlich um atomar adsorbierten Schwefel handelt.^[49] Die offenbar vollständige Bedeckung der Oberfläche lässt einen nicht-selektiven Vergiftungsmechanismus vermuten. Die präsentierten Ergebnisse zeigen erstmals mikroskopisch die Vorgänge auf der Oberfläche eines Fischer-Tropsch-Katalysators bei der Vergiftung durch Schwefel. Ob die getätigten Aussagen auch für den technischen Prozess gültig bleiben, können natürlich letztlich erst Experimente unter den Bedingungen der technischen FTS zeigen.

Tabelle 18: Übersicht der Reaktionsparameter und der Ergebnisse der *ex situ*-XP-spektroskopischen Auswertung von Reaktionsexperimenten mit Schwefel-kontaminierten H₂ der Reinheit 99.999% aus der Druckgasdose. Angegeben ist für verschiedene chemische Spezies aus der S 2p-, C 1s- und O 1s-Region immer die Bindungsenergie in eV und dahinter in Klammern der zugehörige Bedeckungsgrad in %ML.

Exp.	T [°C]	p _{CO} [mbar]	p _{H₂} [mbar]	H ₂ : CO	t [h]	S 2p _{3/2}	C 1s	O 1s
B08 [§]	220	2.50	10.2	4.1	4.3	161.8 (41.4)	283.6 (17.2) 284.5 (6.3) -	- - -
B09	220	0.2855	7.715	27	2.3	161.7 (10.3)	283.5 (15.3) 284.6 (38.9) 286.1 (4.0)	529.9 (2.4) - -
B10	220	0.4726	14.28	30	5.5	161.8 (34.1)	283.6 (20.3) 284.4 (1.8) -	- - -
B11 [#]	220	0.0411	1.53	37	4.5	161.9 (8.9)	283.5 (24.2) 284.6 (78.4) -	529.9 (1.8) 530.8 (1.7) -
B12	220	0.1875	7.313	39	4.6	161.8 (19.7)	283.5 (23.8) 284.3 (55.9) 286.5 (4.2)	529.6 (1.5) 530.7 (1.1) -
B13	250	0.255	10.745	42	7.6	161.8 (23.1)	283.6 (21.0) 284.7 (20.2) 286.3 (2.5)	- - -
B14*	270	0.084	0.826	9.8	3.2	161.6 (29.7)	283.5 (39.1) 284.4 (20.7) -	530.0 (1.5) 530.7 (1.2) 531.1 (0.8)
B15* [#]	300	0.119	1.117	9.4	2.5	161.7 (38.3)	283.5 (30.1) 284.1 (47.0) 286.4 (3.5)	530.1 (2) 530.8 (3.4) 532.5 (2.6)

*Experiment an einem einkristallinen Co(0001)-Film. Sonst: Co(0001)-Volumeneinkristall.

[§] Probe zunächst in 10 mbar H₂ bei 220 °C. Dann zusätzliche Dosierung von 2.5 mbar CO.

[#] Experiment mit Ar als Referenzgas. p_{Ar} ≈ p_{CO}.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Cobalt-Katalysatoren wird als Schlüsselmethode für die zukünftige Produktion flüssiger Treibstoffe angesehen. Nach Jahrzehnten der Forschung bleiben der Reaktionsmechanismus und der Zustand der Oberfläche des aktiven Katalysators jedoch noch immer ungewiss. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit den Methoden der Oberflächenwissenschaften neue Einblicke in die katalytisch aktive Oberfläche gewonnen werden. Dazu wurden klassische UHV-Experimente, Studien an einem Modellreaktor und schließlich *in situ*-Hochdruck- und Hochtemperaturmessungen mit dem Rastertunnelmikroskop unter Reaktionsbedingungen durchgeführt.

In UHV-Experimenten wurde zunächst die einkristalline Co(0001)-Oberfläche untersucht. Neben Volumeneinkristallen wurde auch an einkristallinen Cobalt-Filmen der Orientierung (0001) gearbeitet. Die erste Herausforderung offenbarte sich bei der Präparation einer sauberen Oberfläche. Festgestellt wurde eine außerordentlich hohe Reaktivität der Oberfläche gegenüber Verunreinigungen aus dem Restgas, vor allem bei erhöhten Temperaturen. Im STM wurde nach einigen Stunden bei 220 °C im UHV die Bildung des Oberflächencarbids Co_2C beobachtet. Aufgrund des *hcp-fcc*-Phasenübergangs von Cobalt bei etwa 420 °C ist man zudem in der Präparation stark Temperatur-limitiert. Vor allem durch repetitives Heizen und Ar-Sputtern bei etwa 360 °C ließ sich jedoch schließlich reproduzierbar eine saubere Oberfläche erzielen. Im STM zeigten sich dann mittlere Terrassengrößen von wenigen hundert Ångström Durchmesser, meist getrennt von monoatomaren Stufen. Defekte wie Blasen aus eingeschlossenem Argon vom Sputtern und Schraubenversetzungen waren wegen der niedrigen Heiztemperaturen jedoch häufiger als bei anderen Metalloberflächen üblich. Weiterhin wurden dünne Linien auf den Terrassen beobachtet, welche entlang der $\langle \bar{1}00 \rangle$ -Richtungen verliefen. Diese Linien konnten als Domänengrenzen identifiziert werden, an welchen Bereiche der Cobaltoberfläche mit unterschiedlichen Atompositionen zusammentreffen. Entweder treffen dort Bereiche mit der normalen Terminierung des *hcp*-Kristalls auf Bereiche in denen einige Lagen die *fcc*-Stapelfolge angenommen haben, oder aber die Schichten A und B der *hcp*-Stapelfolge treffen hier auf gleicher Höhe aufeinander. Letzteres könnte durch die häufig beobachteten

Schraubenversetzungen verursacht sein. Insgesamt stand jedoch am Ende der Präparation eine nach AES, LEED und XPS hinreichend saubere und geordnete einkristalline Oberfläche zur Verfügung. Im STM konnte das Gitter der hexagonal angeordneten Cobaltatome atomar aufgelöst werden. Damit war ein wohldefinierter Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen geschaffen. Das Verhalten der Co(0001)-Oberfläche gegenüber verschiedenen Gasen, die in der FTS als Edukte, Produkte oder Verunreinigungen eine Rolle spielen, wurde in einem breiten Temperatur- und Druckbereich untersucht. Dadurch konnten vor allem Informationen erhalten werden, welche die Interpretation der Oberflächeneigenschaften bei der Reaktion ermöglichten:

Schwefel gilt als effektives Katalysatorgift in der FTS. Nach Adsorption von H_2S wurden Schwefel und Kohlenstoff spektroskopisch auf der Oberfläche nachgewiesen. Im STM zeigte sich eine Bedeckung der Terrassen mit einer $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ -Überstruktur, die in der Literatur nicht bekannt war.

Die Adsorption von Sauerstoff wurde untersucht, da adsorbierte O-Atome die primären Produkte der CO-Dissoziation darstellen. Die Wechselwirkung mit Sauerstoff wurde auch deshalb untersucht, weil die Probe nach den Messungen im Testreaktor durch die Luft in die XPS-Kammer transferiert werden musste. Gegenüber Sauerstoff zeigte sich die Cobaltoberfläche außerordentlich reaktiv. Während an Luft die Bildung einer $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Schicht eine tiefgehende Oxidation verhinderte, wurde die Probe unter UHV-Bedingungen durch Dosierung von Sauerstoff effektiv oxidiert. Im STM wurde nach Dosierung von 2 L O_2 bei -90°C zunächst eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ -Überstruktur beobachtet. Diese Struktur findet sich für das System O/Co(0001) bisher nicht in der Literatur berichtet. Selbst bei derart tiefen Temperaturen kommt es dann wohl bereits nach Dosierung weniger Langmuir O_2 zu einer Oxidation des Cobalts. Ob die Cobaltoberfläche tatsächlich bei niedrigen Temperaturen oxidiert wird, muss in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen kommt es spektroskopisch nach etwa 20 L O_2 zunächst zu einer Sättigung der adsorbierten Menge. Erst jenseits einer Dosis von 100 L wird dann die Oberfläche sukzessive durchoxidiert. Im STM zeigte sich eine lokale Oxidbildung nach Dosierung von 250 L O_2 bei Raumtemperatur. Nach Hochtemperatur- O_2 -Dosierung im Bereich der ersten Sättigung wurde im STM die Bildung einer ungewöhnlichen netzartigen Überstruktur beobachtet, welche lokal eine (2×2) -Symmetrie besaß. Das Oxidationsverhalten der Cobaltoberfläche zeigt sich damit als sehr komplex und verlangt weitergehende experimentelle Studien. Es scheint sich um eine nicht-aktivierte Oxidbildung zu handeln. Die Oxidation der Oberfläche konkurriert dabei offenbar mit dem Abtransport von Sauerstoff in das Volumen.

Auch die Wechselwirkung von H_2 als Eduktgas der FTS mit Co(0001) wurde untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Qualitäten von H_2 eingesetzt. Zum einen kam Standard- H_2 (Reinheit: 99.999 Vol.%) zum Einsatz, zum anderen hochreiner H_2 (Reinheit: 99.9999 Vol.%).

Letzterer wurde dabei im Herstellungsprozess einer Tieftemperatur-Nachreinigung unterzogen, wodurch auch geringste Mengen schwefelhaltiger Verunreinigungen effektiv entfernt werden. Es wurden deutliche Einflüsse der sehr geringen Schwefelanteile im Standard-H₂ (mögliche Verunreinigungen durch H₂S liegen im ppb-Bereich) nachgewiesen. Untersucht wurde Co(0001) in 10 mbar H₂ sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 220 °C. Bei Verwendung des Standard-H₂ konnte nach den Experimenten jeweils eine sulfidische Spezies XP-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei 220 °C wurden im Hochdruck-STM markante Unterschiede in Abhängigkeit des verwendeten H₂ gefunden. Im schwefelhaltigen H₂ war die Oberfläche mobil, es wurden Umlagerungen der Stufenkanten zusammen mit der Bildung von Inseln monoatomarer Höhe beobachtet. Eine erhöhte Selbstdiffusion der Cobaltoberfläche in Gegenwart von adsorbierten Schwefelatomen deckt sich mit vorangegangenen Studien.^[60-63] Bei der Verwendung von schwefelfreiem H₂ (10 mbar bei 220 °C) hingegen wurde keine ungewöhnlich hohe Mobilität der Metalloberfläche bei erhöhter Temperatur detektiert. Die Oberfläche sah aus wie die saubere Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur. Im Falle einer Exposition von 10 mbar bei Raumtemperatur kommt es unabhängig von der Sorte des verwendeten H₂ zu einer Oxidation der Oberfläche aufgrund der im Gas enthaltenen Restfeuchte.

Das Verhalten von CO auf Co(0001), dem zweiten Eduktgas der FTS, wurde in einem großen Parameterraum untersucht. Im Vordergrund stand dabei die CO-Dissoziation als wichtiger Elementarschritt der Fischer-Tropsch-Reaktion. Aufgrund der hohen energetischen Barriere ist die Reaktion bei Raumtemperatur kinetisch inhibiert und muss thermisch aktiviert werden. Bei erhöhter Temperatur steht die Dissoziation jedoch in Konkurrenz mit der Desorption von molekular adsorbierten CO. In einem klassischen UHV-Experiment lässt sich die Dissoziation von CO auf der Cobaltoberfläche daher nicht beobachten. Es zeigte sich, dass sehr hohe CO-Dosen notwendig werden, um eine nachweisbare Zahl an Dissoziationsereignissen zu generieren. Aufgrund der hohen Dosierungen und der daraus folgenden langen Expositionszeiten beginnen jedoch die Verunreinigungen in den eingesetzten Gasen die Messungen zu beeinflussen. Die hohe Reaktivität der Co(0001)-Oberfläche vor allem gegenüber Kohlenstoff-haltigen Verunreinigungen verschärft diese Problematik so sehr, dass keine zweifelsfreien Aussagen zur CO-Dissoziation unter UHV-Bedingungen getroffen werden konnten. Messungen mit dem Hochdruck-STM in 0.25 mbar CO bei 220 °C eröffneten jedoch neue Möglichkeiten.

In dieser Arbeit wurden vor allem Aussagen über die molekulare Adsorption von CO auf Co(0001) getroffen. Es existieren drei literaturbekannte geordnete Überstrukturen: eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur und eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Alle drei Strukturen wurden hier erstmalig mit dem STM untersucht. Bekannt ist, dass es sich bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur um die bei Raumtemperatur im UHV stabile Phase handelt. Die anderen beiden Phasen wurden bisher erst unter einem konstanten CO-Druck oder bei

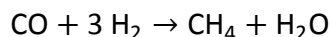
niedrigen Temperaturen erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei Raumtemperatur in 0.25 mbar CO im STM beobachtet. In 0.25 mbar CO bei 220 °C lag die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur vor. Es zeigten sich zudem bei hoher Temperatur erste Effekte der CO-Dissoziation und zusätzliche Kohlenstoffablagerungen aufgrund von Verunreinigungen im Betriebsgas. Im *ex situ*-XPS wurden große Mengen Kohlenstoff gemessen.

Im nächsten Teil der Arbeit wurden an einem Testreaktor Reaktionsbedingungen untersucht, unter denen sich anschließend *in situ*-STM-Messungen durchführen ließen. Dazu wurde im mbar-Bereich Synthesegas verschiedener Mischverhältnisse bei variierenden Temperaturen (hauptsächlich) über polykristalline Cobalt-Folien geleitet und die Produktgaszusammensetzung mit einem Massenspektrometer analysiert. Angelehnt an Literaturquellen konnte erfolgreich eine Vorschrift erarbeitet werden, mit der sich die Probe in einen aktiven Zustand bringen ließ. Die Vorschrift beinhaltet eine wiederholte Abfolge aus Oxidations- und Reduktionsschritten bei relativ hohen Temperaturen (600 °C). Als wichtig hat sich dabei herausgestellt, dass die letzte Reduktion bei relativ niedrigerer Temperatur (290 °C) durchgeführt wird. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop legten zunächst nahe, dass in der Aktivierung im Wesentlichen die Katalysatoroberfläche vergrößert wird. Aktivierte Proben zeigten eine korallenartig aufgeraute Oberfläche. Die Durchführung des letzten Reduktionsschritts bei niedriger Temperatur verhindert demnach ein Sintern der zuvor aufgerauten Probe, eine Annahme, die auch in der Literatur vertreten wird.^[133, 174] Große aktivierte Folien zeigten aber trotz hoher Aktivität keine derart aufgeraute Oberfläche. Zusätzliche Experimente mit Hilfe der Temperatur-programmierten CO-Desorption und BET-Messungen widersprachen ebenfalls der These, wonach eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 100 durch eine vergrößerte Oberfläche nach Tieftemperatur-Reduktion erzeugt würde. In beiden Fällen wurde keine entsprechend vergrößerte Oberfläche nachgewiesen. Die Vergrößerung der Oberfläche allein kann die gesteigerte Aktivität also nicht erklären. Zusammen mit *ex situ*-XPS-Messungen wurde ein alternatives Modell vorgeschlagen. Wird bei hoher Temperatur (600 °C) reduziert, bilden Kohlenstoff-haltige Verunreinigungen im H₂-Betriebsgas inaktive, graphitische Kohlenstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche. Bei einer niedrigen Reduktionstemperatur (290 °C) unterbleibt dagegen diese Deaktivierung. Die Generierung einer sauberen metallischen Cobaltoberfläche ist demzufolge der Schlüssel zur katalytischen Aktivität.

Aktivierte Proben zeigten mit zunehmender Reaktionsdauer eine Verminderung der katalytischen Aktivität. XP-spektroskopisch ließ sich dann ein Oberflächensulfid auf einer längere Zeit reagierten Cobalt-Folie nachweisen. Schwefelhaltige Verunreinigungen im verwendeten H₂ sind eine mögliche Erklärung. Weitere mögliche Ursachen der Deaktivierung,

wie ein sukzessives Verkoken, ein Sintern der aufgerauten Oberfläche, oder eine Deaktivierung als Folge von in der Reaktion gebildetem H₂O konnten nicht gefunden werden.

Auf den aktiven Cobalt-Proben verlief die Reaktion im gesamten betrachteten Parameterraum im Methanisierungslimit:



Variierte Parameter waren der Gesamtdruck, die Gaszusammensetzung und die Reaktionstemperatur. Die Schwierigkeit in Screening-Messungen bestand darin, jeweils ähnlich aktive Katalysatorzustände zu vergleichen. Zusätzlich zur Deaktivierung mit der Zeit unterschieden sich die Proben bereits direkt nach der Aktivierung in ihrer spezifischen Aktivität. Trotzdem konnte die Aktivierungsenergie in guter Übereinstimmung mit technischen Fischer-Tropsch-Katalysatoren zu etwa 100 kJ/mol bestimmt werden.^[30] Weiterhin wurde eine sinkende Reaktionsrate bei steigendem CO-Partialdruck festgestellt. Auch dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur.^[176] Anhand von Überlegungen zu den Bedeckungsgraden bei konkurrierender Adsorption von CO und Wasserstoff wurde geschlossen, dass vor allem die Verdrängung von H durch CO für die CO-Druckabhängigkeit der Reaktionsrate verantwortlich ist.

Bei den Messungen im Testreaktor wurden schließlich Reaktionsbedingungen gefunden, welche sich im Hochdruck-STM realisieren lassen. Bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C und einem Gesamtdruck von etwa 15 mbar Wasserstoff-reicher Synthesegasmischungen konnte ein hinreichend hoher und zeitlich stabiler Umsatz erzielt werden. Zudem wurden Umsatzmessungen im Batchmodus erprobt.

Anschließend konnten *in situ*-Messungen an der Hochdruck-STM-Apparatur durchgeführt werden. Mithilfe des QMS-bypass konnte die Bildung von Methan im Batchexperiment nachgewiesen werden. Die Reaktionsrate lag im Bereich der am Testreaktor gemessenen Umsätze. Im Vergleich zum schwefelfreien H₂ zeigte der schwefelverunreinigte H₂ eine etwa fünffach niedrigere Aktivität. Mit dem STM wurden die ersten hochauflösenden *in situ*-Aufnahmen der aktiven Katalysatoroberfläche erhalten. Mit schwefelfreiem H₂ im Reaktionsgas zeigte sich eine nicht restrukturierte katalytische Oberfläche ($T = 220 \text{ °C}$; $p = 10 \text{ mbar}$; H₂ : CO = 40 : 1). *Ex situ*-XPS ergab lediglich geringe Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Bildung eines aktiven Oberflächencarbids oder -oxids ist somit auszuschließen. Die Messungen belegen die in der Literatur allgemein akzeptierte Idee einer metallischen Cobaltoberfläche als Fischer-Tropsch-aktive Phase.^[24] *In situ*-STM zeigte zudem, vor allem im Bereich monoatomarer Stufenkanten, Ketten-ähnliche Adsorbate, bei welchen es sich möglicherweise um wachsende Kohlenwasserstoffketten der Fischer-Tropsch-Reaktion handelt. Es wurde darüber hinaus keine geordnete Überstruktur, wie etwa die bei gleichem CO-Partialdruck und gleicher Temperatur in reiner CO-Atmosphäre vorhandene

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur, beobachtet. Angenommen wird daher eine gemischte, mobile Phase von reversibel gebundenen Adsorbaten. Morphologisch wurden keine Unterschiede zur sauberen Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur gefunden. Fransen an Stufenkanten zeigten eine gewisse Mobilität von Cobalt-Oberflächenatomen an, trotzdem kam es zu keiner strukturellen Umordnung. Dies steht im Gegensatz zur allgemeinen Lehrmeinung, welche von einer Restrukturierung der aktiven Oberfläche ausgeht.^[171]

Es bleibt die Frage nach der Relevanz der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen für den technischen Fischer-Tropsch-Prozess. Verwendet wurde zum einen eine sehr H_2 -reiche Synthesegasmischung. Zum anderen verbleibt eine Lücke von etwa drei Größenordnungen im Gesamtdruck. Ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten kann Hinweise liefern. Extrapoliert auf Drücke im bar-Bereich und niedrige H_2 -zu-CO-Verhältnisse wurden Methanisierungsraten erhalten, welche gut mit denen anderer experimenteller Studien an geträgerten Modellkatalysatoren und an Co-Einkristallen übereinstimmen.^[127, 128, 176] Die ähnliche Kinetik spricht für einen ähnlichen Zustand der katalytischen Oberfläche bei „technischen“ Fischer-Tropsch-Bedingungen. Die Gültigkeit dieser Einschätzung müssen selbstverständlich nachfolgende *in situ*-STM-Messungen unter realistischeren Bedingungen überprüfen. Um auch die Frage der Materiallücke zu beantworten, müssen zudem neue Modellkatalysatoren eingesetzt werden. Neben Einkristallen in anderer kristallographischer Orientierung sind vor allem geträgerte Katalysatoren interessant. Beispielsweise ließen sich auf eine dünne Aluminiumoxidschicht, welche auf einem NiAl-Einkristall durch Oxidation erzeugt wird, Partikel aus metallischem Cobalt aufdampfen.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Vergiftung des Katalysators durch Schwefel untersucht. Der dafür eingesetzte Wasserstoff enthielt Spuren schwefelhaltiger Verunreinigungen. Das Bild änderte sich dadurch dramatisch (Abbildung 112). In den *in situ*-STM-Aufnahmen zeigte sich eine massive Umstrukturierung der Oberfläche. Die Oberfläche raute unter Bildung kleiner Inseln auf. Die Inselkanten waren entlang der $\langle 100 \rangle$ -Substratrichtungen ausgerichtet. In diesem Zusammenhang ist eine Neuinterpretation der vielbeachteten *ex situ*-STM-Daten von Wilson und de Groot^[131] zu diskutieren. Das in der vorliegenden Arbeit während der Vergiftung des Katalysators beobachtete Aufräumen steht im Kontrast zur weitverbreiteten Idee, nach welcher ein Aufräumen der Oberfläche im Zusammenhang mit der Erzeugung des aktiven Zustandes des Katalysators steht. Ob dieser Widerspruch zu den Vorstellungen in der Literatur unter realistischeren Fischer-Tropsch-Bedingungen erhalten bleibt, können erst Experimente unter noch höheren Drücken und bei niedrigeren H_2 -zu-CO-Verhältnissen zeigen.

Auch auf den Terrassen bildeten sich im Vergleich zum Schwefel-freiem Reaktionsexperiment neue Strukturen. Wie bereits nach Dosierung von H_2S unter UHV-Bedingungen wurde erneut eine $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur gemessen. Interpretiert wurde diese als gemischte Adsorbatphase von sulfidischem Schwefel und carbidischem Kohlenstoff. Eine mit dieser Phase verbundene Rekonstruktion mit veränderter Packungsdichte der Cobaltatome bietet

Kohlenstoff in der vergifteten Oberfläche implementiert sind. Gleichzeitig sind die Beobachtungen einer gänzlich mit einer stabilen Phase bedeckten Oberfläche konsistent mit einem nicht-selektiven Vergiftungsmechanismus. Die Ergebnisse geben die ersten mikroskopischen Einblicke in die Oberflächenprozesse bei der Vergiftung eines Fischer-Tropsch-Katalysators durch Schwefel.

ANHANG

ANHANG 1: Weiterführende Erläuterungen zur Co(0001)-Oberfläche

Die Bezeichnung „(0001)“ steht für die Orientierung der geschliffenen, exprimierten Oberfläche der in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Proben mit Indizierung nach Miller-Bravais. Dies entspricht (001) nach Miller.^[265] Wie aus Abbildung A-1 ersichtlich, lässt sich die zweidimensionale Einheitszelle der obersten Atomlage durch ein hexagonales Gitter (2-D-Raumgruppe: $P6mm$) mit der Gitterkonstante 2.51 \AA beschreiben (Schicht A). Nach üblicher Konvention wird dabei im Realraum ein Winkel von 120° zwischen den Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} gewählt (entsprechend 60° im reziproken Raum). Es folgen die Bezeichnung $\langle \bar{2}110 \rangle$ für die äquivalenten Richtungen entlang des kürzesten Co-Co-Abstandes und die Bezeichnung $\langle \bar{1}100 \rangle$ für die dazu orthogonalen Richtungen nach Miller-Bravais, beziehungsweise $\langle \bar{1}00 \rangle$ und $\langle \bar{1}10 \rangle$ nach Miller.^[266] Zur Vereinfachung werden die Richtungen in vorliegender Arbeit nach Miller benannt.

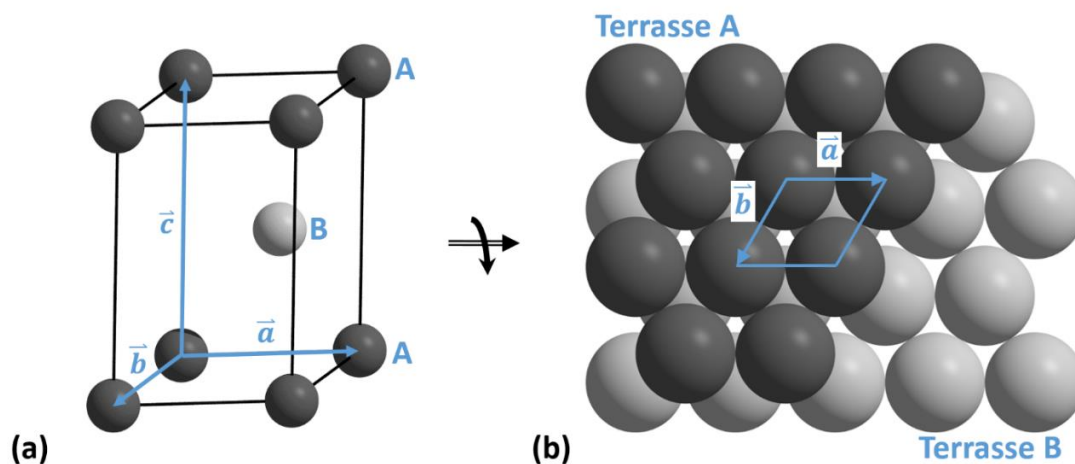


Abbildung A-1: (a) Darstellung der Einheitszelle von Cobalt in der Raumtemperaturmodifikation mit Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} und Schichtfolge A-B-A. (b) (0001)-Fläche mit blau markierter Einheitszelle in der Draufsicht.

Entlang $\frac{1}{2}\vec{c}$ ($|\frac{1}{2}\vec{c}| = 2.03 \text{ \AA}$) folgt um $\frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b}$ versetzt Schicht B. Dieser Schichtabstand entspricht einer monoatomaren Stufenhöhe. Betrachtet man beide Schichten A und B gemeinsam, erhält man eine Reduktion zu trigonaler Symmetrie ($P 3m1$).

Neben dem lateralen Versatz unterscheiden sich die Schichten A und B darin, an welcher relativen Position in der Einheitszelle die Atome der Folgeschicht sitzen; $\frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c}$ oder $\frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} - \frac{1}{2}\vec{c}$. Somit ergeben sich für die beiden Schichten unter Berücksichtigung der Folgeschicht zwei unterschiedliche Anordnungen, oder Orientierungen (grüne Dreiecke in Abbildung A-2).

Zusammenhängende Bereiche einer Schicht auf der Oberfläche werden als Terrassen bezeichnet. Terrassen sind von Stufen oder Stufenkanten begrenzt. Die nächste Terrasse folgt um eine (monoatomare Stufe) oder mehrere Stufenhöhen (Multi-Stufe) versetzt. Es ergeben sich zwei unterschiedliche Geometrien, für entlang der $\langle\bar{1}00\rangle$ -Richtungen ausgerichtete Stufenkanten mit dreifach oder vierfach von Co-Atomen koordinierten Adsorptionsplätzen (rote Markierungen in Abbildung A-2). Die beiden verschiedenen Stufenkanten haben einen Winkel von 120° zueinander und ihre Richtungen wechseln, abhängig davon ob Schicht A oder Schicht B die Oberflächenschicht bildet.

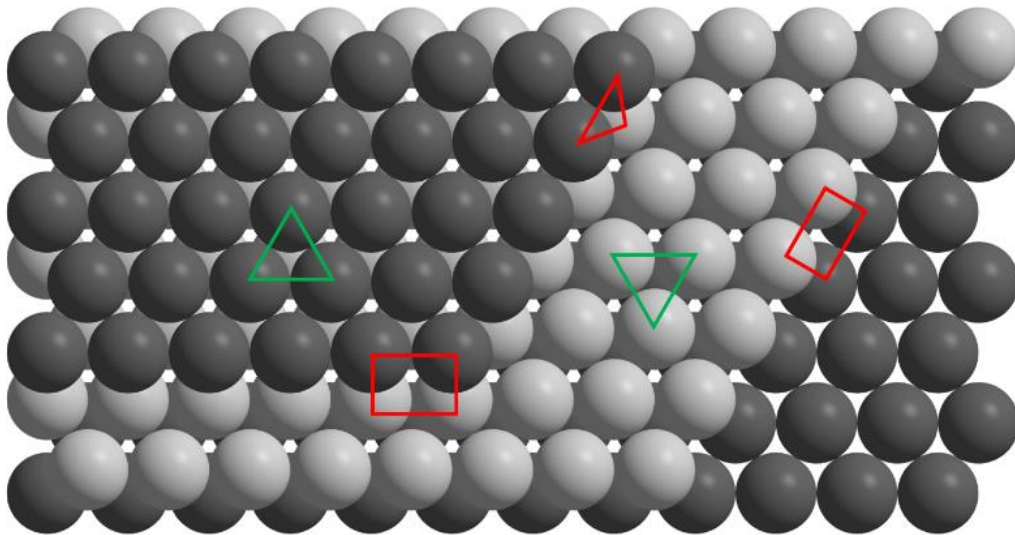


Abbildung A-2: Darstellung dreier atomarer Schichten in Schichtfolge A-B-A eines *hcp*-Metalls der Orientierung (0001). Markiert sind die unterschiedlichen Stufenkanten (rote Kästchen und rotes Dreieck) und die unterschiedlichen Orientierungen von Schicht A und Schicht B (grüne Dreiecke).

ANHANG 2: Zusammenfassung von im Rahmen dieser Arbeit relevanten XPS-Literaturdaten

Tabelle A-1: Auflistung der XPS-Literaturdaten von Co-O-Volumenphasen.

Chemische Spezies	Bindungsenergie [eV]				Quelle
	Co 2p _{1/2}	Co 2p _{3/2}	O 1s		
Co Metall					
Co	793.2-793.25	778.1-778.2			[78, 98, 236, 237, 240-242]
Cobalt(II)oxid					
CoO	795.6	779.6	529	531	[237]
CoO		780.3	529.5		[78, 242]
CoO(100) auf Co(11-20)		781.1	529.5	530.4	[103]
CoO	796.3	780.5	529.6	531.2	[236, 243]
CoO auf Co(0001)			529.6	531	[96]
2-3 nm CoO auf Co(0001)	796	780.5	530	531.8	[102]
CoO, Gitter-O		780	529.79		[240]
CoO mit OH, Defekt-O		780		531.37	[240]
CoO mit H ₂ O, organ. O		780			532.87 [240]
O(ad), CoO und Co ₃ O ₄			529.5	530.4	[98, 103]
Co/O ₂	796.4	780.2	529.5	531.3	[236]
Cobalt(II,III)oxid					
Co ₃ O ₄	794.5	779.6	529.5	530.8	[236, 243]
Co ₃ O ₄	794.6	779.5	529	531	[237]
Co ₃ O ₄		779.5	529.5		[242]
Co ₃ O ₄ , Gitter O		779.6	529.95		[240]
12 Å CoO/Co ₃ O ₄ auf Co(0001)				530.3	[252]
Co ₃ O ₄ mit OH, Defekt-O		779.6		530.84	[240]
Co ₃ O ₄ H ₂ O, organischer O		779.6			532.66 [240]
Cobalthydroxid					
Co/Luft	797.1	781.3	529.5	531.5	[236]
Co(OH) ₂		780.4		531.07	[240]
Co(OH) ₂	797.3	781.3		531.6	[236]
Co(OH) ₂ mit H ₂ O, organ. O		780.4			532.25 [240]

Tabelle A-2: Auflistung der XPS-Literaturdaten von O-haltigen Oberflächenspezies auf Cobalt.

Chemische Spezies	Bindungsenergie [eV]		Quelle
	Co 2p _{3/2}	O 1s	
	O(ad), atomar		
O auf Co(0001)	778.1	529.1	[105]
O auf Co(0001)		529.36	[118]
Co + O		529.5	[237]
O auf Co(0001)		530	[134]
O auf Co(0001)		530.1	[96]
O		530.2	[229]
	OH(ad)		
OH auf O + Co(0001)	778.1	531.3	[105]
OH		530.5	[237]
OH		531.8	[102]
OH		531	[103]
OH auf Co(0001)	778.1	530.5	[105]
	H ₂ O(ad)		
H ₂ O		532.5	[103, 237]
Monolage H ₂ O	778.1	532.7	[105]
H ₂ O, Mono- bis Multilage		533.6 - 534.5	[103]
Multilage H ₂ O	778.1	534	[105]
	CO(ad)		
CO auf Co(0001); (2√3x2√3)R30°		531.2	[80]
CO (top) auf Co(0001)		531.64	[118]
CO		531.8	[77, 78, 83]
CO auf Co(0001)		532	[134]
CO auf Co(0001); (√7x√7)R19.1°		532.0	[80]
CO auf Co(0001); (√3x√3)R30°		532.2	[80]
	C ₂ H ₅ O(ad)		
H ₃ C-CH ₂ -O auf Co(0001)		531.17	[118]

Tabelle A-3: Auflistung von XPS-Literaturdaten (C 1s) für auf Cobalt adsorbiertes CO.

Chemische Spezies	Bindungsenergie C 1s [eV]		Quelle
CO auf polykristallinem Co	285.3		[77]
CO(ad, top) auf Co(0001)	285.7		[85, 118]
(2√3x2√3)R30° auf Co(0001)	285.7	286.1	[80]
(√3x√3)R30° auf Co(0001)	285.8		[83]
CO auf Co(0001)	285.9		[134]
CO auf Co(0001)		286.0	[78]
(√7x√7)R19.1° auf Co(0001)		286.1	[80]
CO auf Co(0001)		286.2	[114]
(√3x√3)R30° auf Co(0001)		286.3	[80]
CO auf Co(0001) aus MeOH bei 107 °C		286.4	[115]
CO auf Co(0001) aus MeOH bei -108 °C		287	[115]

Tabelle A-4: Auflistung von XPS-Literaturdaten verschiedener Kohlenstoffspezies auf Cobalt.

Chemische Spezies	Bindungsenergie C 1s [eV]		Quelle
Cobalt nach Luftkontakt			
Co/Luft		285.3	[236]
C ₂ H ₅ O(ad)			
H ₃ C-CH ₂ -O auf Co(0001)	284.62	285.91	[118]
Atomarer Kohlenstoff			
C(ad) auf Co(0001)	282.89		[44, 118]
C(ad) auf Co(0001)	283.2		[120, 121]
C(ad) neben O(ad) auf Co(0001)	283.29		[118]
Carbid			
(5x2)C-Struktur auf Co(11-20)	282.7 + 283.15		[112]
Carbidischer C auf Co(poly)	283.1		[77]
Carbidischer C	283.3		[134]
Carbidischer C	283.4		[241]
Kohlenwasserstoffe			
CH auf Co(poly)	283.8		[109]
CH ₂ auf Co(poly)		284.9	[109]
CH ₃ auf Co(poly)		285.8	[109]
C-H auf Co(0001) aus MeOH		286.2	[115]
C ₂ -Cluster auf Co(0001)	283		[120, 121]
C ₂ H oder C ₂ auf Co(11-20)		284.05	[112]
C ₂ H ₂ auf Co(11-20)	283.28		[112]
C ₂ H ₂ auf Co(0001)	283.28 + 283.67		[124]
C ₂ H ₂ auf Co(0001)	283.3 – 283.6		[110]
C ₂ H ₂ auf Co(0001)	283.3		[118]
C ₂ H ₂ auf Co(0001) bei -143 °C	283.5		[120]
C ₂ H ₂ auf Co(0001) bei -143 °C	283.6		[120]
C ₂ H ₄ auf Co(0001) bei -143 °C		284.6	[120]
C ₆ H ₆ auf Co(0001)		285.1	[114]
C ₆ H ₆ auf CO/Co(0001)		285.1 – 284.5	[114]
C _x H _y aus C ₆ H ₆ auf Co(0001)	284.4	285.7	[114]
Kohlenwasserstoffe	284.4		[134]
Polymerer C	284.56		[118]
Graphitischer Kohlenstoff			
Graphitischer C auf Co(11-20)	284.1 – 284.65		[112]
Schlecht geordnetes Graphen auf Co(0001)	284.4		[44]
10 ML Graphen auf Co(0001)	284.5		[252]
Graphitischer C auf Co(0001)	284.6		[110]
Graphitischer C auf Co(0001)	284.7		[120]
Hochwertiges Graphen auf Co(0001)	284.7		[44, 121]
Graphitischer C auf polykristallinem Co	284.8		[77]

ANHANG 3: Darstellung der in den QMS-Reaktionsexperimenten aufgezeichneten Kanäle

Tabelle A-5: Auflistung der in den Messungen aufgezeichneten m/z -Kanäle zusammen mit den auf diesen Kanälen gegebenenfalls zu detektierenden ionischen Bruchstücken und ihren zugehörigen Gasmolekülen. Es sind dabei für mögliche Produkte nur die häufigsten natürlichen Isotope berücksichtigt.

m/z	mögliche Fragmente	zugehörige Moleküle
2	H_2^+	H_2
15	CH_3^+	CH_4 , C_xH_y
16	CH_4^+ , O^+	CH_4 , H_2O , CO , O_2
18	H_2O^+ , $^{18}\text{O}^+$	H_2O , C^{18}O
26	C_2H_2^+	C_2H_4 , C_2H_6
27	C_2H_3^+	C_2H_4 , C_2H_6
28	C_2H_4^+ , CO^+	CO , C_2H_4 , C_2H_6
29	C_2H_5^+	C_2H_6
30	C_2H_6^+ , CH_2O^+	C_2H_6 , CH_4O
32	CH_4O^+ , O_2^+	O_2 , CH_4O
40	C_3H_4^+ , Ar^+	Ar , C_3H_y
43	C_3H_7^+	C_3H_8
44	C_3H_8^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, CO_2^+	CO_2 , C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
46	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
57	C_4H_9^+	C_4H_{10}
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$	C_4H_{10} , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Fischer, F.; Tropsch, H., *Brennstoff-Chemie*, 4 **1923** 276-285.
- [2] DRP 484337, Fischer, F.; Tropsch, H., "Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege", **1925**.
- [3] Fischer, F.; Tropsch, H., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 59 **1926** 830-831.
- [4] Davis, B. H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 **2007** 8938-8945.
- [5] Romar, H.; Lahti, R.; Tynjälä, P.; Lassi, U., *Topics in Catalysis*, 54 **2011** 1302-1308.
- [6] <http://www.shell.com/global/aboutshell/major-projects-2/pearl/overview.html> (aufgerufen am 15.06.2015).
- [7] Casci, J. L.; Lok, C. M.; Shannon, M. D., *Catalysis Today*, 145 **2009** 38-44.
- [8] Traa, Y., *Chemical Communications*, 46 **2010** 2175-2187.
- [9] van der Laan, G., P.; Beenackers, A., A., C., M., *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 41 **1999** 255-318.
- [10] Vannice, M. A., *Journal of Catalysis*, 37 **1975** 449-461.
- [11] Schulz, H., *Applied Catalysis A: General*, 186 **1999** 3-12.
- [12] Dry, M. E., *Catalysis Today*, 71 **2002** 227-241.
- [13] Sie, S. T.; Krishna, R., *Applied Catalysis A: General*, 186 **1999** 55-70.
- [14] Geerlings, J. J. C.; Wilson, J. H.; Kramer, G. J.; Kuipers, H. P. C. E.; Hoek, A.; Huisman, H. M., *Applied Catalysis A: General*, 186 **1999** 27-40.
- [15] Leckel, D., *Energy & Fuels*, 23 **2009** 2342-2358.
- [16] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P., *Chemical Reviews*, 107 **2007** 1692-1744.
- [17] Lahtinen, J.; Somorjai, G. A., *Journal of Molecular Catalysis*, 91 **1994** 387-397.
- [18] Shimura, K.; Miyazawa, T.; Hanaoka, T.; Hirata, S., *Catalysis Today*, 232 **2014** 2-10.
- [19] Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P., *Journal of the American Chemical Society*, 128 **2006** 3956-3964.
- [20] Weststrate, C.; Hauman, M.; Moodley, D.; Saib, A.; van Steen, E.; Niemantsverdriet, J., *Topics in Catalysis*, 54 **2011** 811-816.
- [21] Xin, H. L.; Pach, E. A.; Diaz, R. E.; Stach, E. A.; Salmeron, M.; Zheng, H., *ACS Nano*, 6 **2012** 4241-4247.
- [22] Yang, J.; Chen, D.; Holmen, A., *Catalysis Today*, 186 **2012** 99-108.
- [23] Tsakoumis, N. E.; Dehghan, R.; Johnsen, R. E.; Voronov, A.; van Beek, W.; Walmsley, J. C.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Chen, D.; Rønning, M.; Holmen, A., *Catalysis Today*, 205 **2013** 86-93.
- [24] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J., "Fundamentals of industrial catalytic processes", 2 Ed., Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey **2006** 398-469.

- [25] van Santen, R. A.; Markvoort, A. J., *Faraday Discussions*, 162 **2013** 267-279.
- [26] van Santen, R. A.; Markvoort, A. J.; Filot, I. A. W.; Ghouri, M. M.; Hensen, E. J. M., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 **2013** 17038-17063.
- [27] Filot, I. A. W.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M., *Angewandte Chemie International Edition*, 53 **2014** 12746-12750.
- [28] Ge, Q.; Neurock, M., *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 **2006** 15368-15380.
- [29] van Santen, R. A.; Neurock, M.; Shetty, S. G., *Chemical Reviews*, 110 **2010** 2005-2048.
- [30] Wang, Z.-j.; Yan, Z.; Liu, C.-j.; Goodman, D. W., *ChemCatChem*, 3 **2011** 551-559.
- [31] Moulijn, J. A.; van Diepen, A. E.; Kapteijn, F., *Applied Catalysis A: General*, 212 **2001** 3-16.
- [32] Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A., *Catalysis Today*, 154 **2010** 162-182.
- [33] Agrawal, P. K.; Katzer, J. R.; Manogue, W. H., *Journal of Catalysis*, 69 **1981** 312-326.
- [34] Agrawal, P. K.; Katzer, J. R.; Manogue, W. H., *Journal of Catalysis*, 69 **1981** 327-344.
- [35] Viswanathan, B.; Gopalakrishnan, R.; Vetrivel, R., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 18 **1981** 209-212.
- [36] Spath, P. L.; Dayton, D. C., "Preliminary Screening-Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas", National Renewable Energy Laboratory Colorado, USA **2003**.
- [37] van de Loosdrecht, J.; Balzhinimaev, B.; Dalmon, J. A.; Niemantsverdriet, J. W.; Tsybulya, S. V.; Saib, A. M.; van Berge, P. J.; Visagie, J. L., *Catalysis Today*, 123 **2007** 293-302.
- [38] Moodley, D., "On the Deactivation of Cobalt-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts", Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven **2008**.
- [39] Moodley, D. J.; van de Loosdrecht, J.; Saib, A. M.; Overett, M. J.; Datye, A. K.; Niemantsverdriet, J. W., *Applied Catalysis A: General*, 354 **2009** 102-110.
- [40] Fei Tan, K.; Xu, J.; Chang, J.; Borgna, A.; Saeys, M., *Journal of Catalysis*, 274 **2010** 121-129.
- [41] Saib, A. M.; Moodley, D. J.; Ciobîca, I. M.; Hauman, M. M.; Sigwebela, B. H.; Weststrate, C. J.; Niemantsverdriet, J. W.; van de Loosdrecht, J., *Catalysis Today*, 154 **2010** 271-282.
- [42] Couble, J.; Bianchi, D., *Applied Catalysis A: General*, 445-446 **2012** 1-13.
- [43] Tsakoumis, N. E.; Voronov, A.; Rønning, M.; Beek, W. v.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A., *Journal of Catalysis*, 291 **2012** 138-148.
- [44] Weststrate, K.-J.; Kizilkaya, A. C.; Rossen, E. T. R.; Verhoeven, T.; Ciobîcă, I. M.; Saib, A. M.; Niemantsverdriet, H., *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 **2012** 11575-11583.
- [45] Argyle, M. D.; Frost, T. S.; Bartholomew, C. H., *Topics in Catalysis*, 57 **2014** 415-429.
- [46] Saib, A. M.; Gauché, J. L.; Weststrate, C. J.; Gibson, P.; Boshoff, J. H.; Moodley, D. J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 **2014** 1816-1824.
- [47] Borg, Ø.; Hammer, N.; Enger, B. C.; Myrstad, R.; Lindvåg, O. A.; Eri, S.; Skagseth, T. H.; Rytter, E., *Journal of Catalysis*, 279 **2011** 163-173.
- [48] Bartholomew, C. H.; Agrawal, P. K.; Katzer, J. R., "Sulfur Poisoning of Metals", in: Book "Sulfur Poisoning of Metals", Volume 31, Academic Press, **1982** 135-242.
- [49] Lahtinen, J.; Kantola, P.; Jaatinen, S.; Habermehl-Cwirzen, K.; Salo, P.; Vuorinen, J.; Lindroos, M.; Pussi, K.; Seitsonen, A. P., *Surface Science*, 599 **2005** 113-121.
- [50] Ma, S. H.; Jiao, Z. Y.; Yang, Z. X., *Surface Science*, 604 **2010** 817-823.
- [51] Pansare, S. S.; Allison, J. D., *Applied Catalysis A: General*, 387 **2010** 224-230.

- [52] Sparks, D. E.; Jacobs, G.; Gnanamani, M. K.; Pendyala, V. R. R.; Ma, W.; Kang, J.; Shafer, W. D.; Keogh, R. A.; Graham, U. M.; Pei, G.; Davis, B. H., *Catalysis Today*, 215 **2013** 67-72.
- [53] Remans, T. J.; Jenzer, G.; Hoek, A., "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", 2 Ed., 6, Wiley-VCH, Weinheim **2008** 2994-3010.
- [54] Chaffee, A. L.; Campbell, I.; Valentine, N., *Applied Catalysis*, 47 **1989** 253-276.
- [55] Bartholomew, C. H.; Bowman, R. M., *Applied Catalysis*, 15 **1985** 59-67.
- [56] Visconti, C. G.; Lietti, L.; Forzatti, P.; Zennaro, R., *Applied Catalysis A: General*, 330 **2007** 49-56.
- [57] Hammer, B.; Nørskov, J. K., "*Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*", in: Book "*Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*", Volume 45, Academic Press, **2000** 71-129.
- [58] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Kauraala, K.; Lahtinen, J., *Physica Scripta*, 2004 **2004** 28-32.
- [59] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Lahtinen, J., *Surface Science*, 573 **2004** 183-190.
- [60] Perdureau, J.; Rhead, G. E., *Surface Science*, 7 **1967** 175-187.
- [61] Grabke, H. J.; Petersen, E. M.; Srinivasan, S. R., *Surface Science*, 67 **1977** 501-516.
- [62] Ling, W. L.; Bartelt, N. C.; Pohl, K.; de la Figuera, J.; Hwang, R. Q.; McCarty, K. F., *Physical Review Letters*, 93 **2004** 166101.
- [63] Biener, M. M.; Biener, J.; Friend, C. M., *Surface Science*, 601 **2007** 1659-1667.
- [64] Legras, B.; Ordonsky, V. V.; Dujardin, C.; Virginie, M.; Khodakov, A. Y., *ACS Catalysis*, 4 **2014** 2785-2791.
- [65] Rosenqvist, T., *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 176 **1954** 37-57.
- [66] Freund, H. J.; Kuhlenbeck, H.; Libuda, J.; Rupprechter, G.; Bäumer, M.; Hamann, H., *Topics in Catalysis*, 15 **2001** 201-209.
- [67] Ozensoy, E.; Vovk, E., *Topics in Catalysis*, 56 **2013** 1569-1592.
- [68] Österlund, L.; Rasmussen, P. B.; Thostrup, P.; Lægsgaard, E.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F., *Physical Review Letters*, 86 **2001** 460-463.
- [69] Berning, G. L. P., *Surface Science*, 61 **1976** 673-677.
- [70] Bridge, M. E.; Comrie, C. M.; Lambert, R. M., *Surface Science*, 67 **1977** 393-404.
- [71] Prior, K. A.; Schwaha, K.; Lambert, R. M., *Surface Science*, 77 **1978** 193-208.
- [72] Prior, K. A.; Scott, E. G.; Lambert, R. M., *Chemical Physics Letters*, 80 **1981** 517-520.
- [73] Freund, H. J.; Greuter, F.; Heskett, D.; Plummer, E. W., *Physical Review B*, 28 **1983** 1727.
- [74] Greuter, F.; Heskett, D.; Plummer, E. W.; Freund, H. J., *Physical Review B*, 27 **1983** 7117.
- [75] Papp, H., *Surface Science*, 129 **1983** 205-218.
- [76] Papp, H., *Surface Science*, 149 **1985** 460-470.
- [77] Nakamura, J.; Toyoshima, I.; Tanaka, K.-i., *Surface Science*, 201 **1988** 185-194.
- [78] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Taio, A.; Vehanen, A.; Hautojärvi, P., *Vacuum*, 41 **1990** 112-114.
- [79] Toomes, R. L.; King, D. A., *Surface Science*, 349 **1996** 1-18.
- [80] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Kauraala, K., *Surface Science*, 418 **1998** 502-510.
- [81] Venvik, H. J.; Berg, C.; Borg, A., *Surface Science*, 402-404 **1998** 57-61.
- [82] Venvik, H. J.; Borg, A.; Berg, C., *Surface Science*, 397 **1998** 322-332.
- [83] Cabeza, G. F.; Légaré, P.; Castellani, N. J., *Surface Science*, 465 **2000** 286-300.
- [84] Lahtinen, J.; Vaari, J.; Kauraala, K.; Soares, E. A.; van Hove, M. A., *Surface Science*, 448 **2000** 269-278.
- [85] Ramsvik, T.; Borg, A.; Kildemo, M.; Raaen, S.; Matsuura, A.; Jaworowski, A. J.; Worren, T.; Leandersson, M., *Surface Science*, 492 **2001** 152-160.
- [86] Bardi, U.; Tiscione, P.; Rovida, G., *Applied Surface Science*, 27 **1986** 299-317.

- [87] Bridge, M. E.; Lambert, R. M., *Surface Science*, 82 **1979** 413-424.
- [88] Castro, G. R.; Küppers, J., *Surface Science*, 123 **1982** 456-470.
- [89] Bridge, M. E.; Comrie, C. M.; Lambert, R. M., *Journal of Catalysis*, 58 **1979** 28-33.
- [90] Lisowski, W., *Applied Surface Science*, 35 **1989** 399-408.
- [91] Ernst, K. H.; Schwarz, E.; Christmann, K., *The Journal of Chemical Physics*, 101 **1994** 5388-5401.
- [92] Huesges, Z.; Christmann, K., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 227 **2013** 881-899.
- [93] van Helden, P.; van den Berg, J.-A.; Weststrate, C. J., *ACS Catalysis*, **2012** 1097-1107.
- [94] Ignatiev, A.; Matsuyama, T., *Journal of Catalysis*, 58 **1979** 328-333.
- [95] Lewis, E. A.; Le, D.; Jewell, A. D.; Murphy, C. J.; Rahman, T. S.; Sykes, E. C. H., *ACS Nano*, 7 **2013** 4384-4392.
- [96] Lee, B. W.; Ignatiev, A.; Taylor, J. A.; Rabalais, J. W., *Solid State Communications*, 33 **1980** 1205-1208.
- [97] Matsuyama, T.; Ignatiev, A., *Surface Science*, 102 **1981** 18-28.
- [98] Klingenberg, B.; Grellner, F.; Borgmann, D.; Wedler, G., *Surface Science*, 296 **1993** 374-382.
- [99] Koch, R.; Schwarz, E.; Schmidt, K.; Burg, B.; Christmann, K.; Rieder, K. H., *Physical Review Letters*, 71 **1993** 1047-1050.
- [100] Koch, R.; Burg, B.; Schmidt, K.; Rieder, K. H.; Schwarz, E.; Christmann, K., *Chemical Physics Letters*, 220 **1994** 172-176.
- [101] Getzlaff, M.; Bansmann, J.; Schönhense, G., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144, Part 1 **1995** 729-730.
- [102] Hassel, M.; Freund, H. J., *Surface Science*, 325 **1995** 163-168.
- [103] Klingenberg, B.; Grellner, F.; Borgmann, D.; Wedler, G., *Surface Science*, 383 **1997** 13-24.
- [104] Heras, J. M.; Papp, H.; Spiess, W., *Surface Science*, 117 **1982** 590-604.
- [105] Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wu, Z.; Jiang, Z.; Huang, W., *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 **2010** 17023-17029.
- [106] Maglietta, M.; Zanazzi, E.; Bardi, U.; Jona, F.; Jepsen, D. W.; Marcus, P. M., *Surface Science*, 71 **1978** 495-502.
- [107] Bridge, M. E.; Prior, K. A.; Lambert, R. M., *Surface Science*, 97 **1980** L325-L329.
- [108] Albert, M. R.; Sneddon, L. G.; Plummer, E. W., *Surface Science*, 147 **1984** 127-142.
- [109] Steinbach, F.; Kiss, J.; Krall, R., *Surface Science*, 157 **1985** 401-412.
- [110] Vaari, J.; Lahtinen, J.; Hautojärvi, P., *Catalysis Letters*, 44 **1997** 43-49.
- [111] Venvik, H. J.; Borg, A., *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66 **1998** 491-494.
- [112] Ramsvik, T.; Borg, A.; Venvik, H. J.; Hansteen, F.; Kildemo, M.; Worren, T., *Surface Science*, 499 **2002** 183-192.
- [113] Pussi, K.; Lindroos, M.; Katainen, J.; Habermehl-Ćwirzeń, K.; Lahtinen, J.; Seitsonen, A. P., *Surface Science*, 572 **2004** 1-10.
- [114] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Lahtinen, J.; Hautojärvi, P., *Surface Science*, 584 **2005** 70-76.
- [115] Habermehl-Ćwirzeń, K.; Lahtinen, J.; Hautojärvi, P., *Surface Science*, 598 **2005** 128-135.
- [116] Eom, D.; Prezzi, D.; Rim, K. T.; Zhou, H.; Lefenfeld, M.; Xiao, S.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Heinz, T. F.; Flynn, G. W., *Nano Letters*, 9 **2009** 2844-2848.
- [117] Varykhalov, A.; Rader, O., *Physical Review B*, 80 **2009** 035437.
- [118] Weststrate, C. J.; Gericke, H. J.; Verhoeven, M. W. G. M.; Ciobîcă, I. M.; Saib, A. M.; Niemantsverdriet, J. W., *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 **2010** 1767-1770.

- [119] Xu, L.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wu, Z.; Jiang, Z.; Huang, W., *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 **2011** 3416-3424.
- [120] Xu, L.; Ma, Y.; Wu, Z.; Chen, B.; Yuan, Q.; Huang, W., *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 **2012** 4167-4174.
- [121] Xu, L.; Jin, Y.; Wu, Z.; Yuan, Q.; Jiang, Z.; Ma, Y.; Huang, W., *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 **2013** 2952-2958.
- [122] Prezzi, D.; Eom, D.; Rim, K. T.; Zhou, H.; Xiao, S.; Nuckolls, C.; Heinz, T. F.; Flynn, G. W.; Hybertsen, M. S., *ACS Nano*, 8 **2014** 5765-5773.
- [123] Weststrate, C. J.; Ciobîcă, I. M.; Saib, A. M.; Moodley, D. J.; Niemantsverdriet, J. W., *Catalysis Today*, 228 **2014** 106-112.
- [124] Ramsvik, T.; Borg, A.; Worren, T.; Kildemo, M., *Surface Science*, 511 **2002** 351-358.
- [125] Pan, Z.; Parvari, M.; Bukur, D., *Topics in Catalysis*, 57 **2014** 470-478.
- [126] Geerlings, I. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Catalysis Letters*, 5 **1990** 309-314.
- [127] Geerlings, I. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Surface Science*, 241 **1991** 302-314.
- [128] Geerlings, I. J. C.; Zonneville, M. C.; de Groot, C. P. M., *Surface Science*, 241 **1991** 315-324.
- [129] Johnson, B. G.; Bartholomew, C. H.; Goodman, D. W., *Journal of Catalysis*, 128 **1991** 231-247.
- [130] Lahtinen, J.; Anraku, T.; Somorjai, G. A., *Catalysis Letters*, 25 **1994** 241-255.
- [131] Wilson, J.; de Groot, C., *The Journal of Physical Chemistry*, 99 **1995** 7860-7866.
- [132] Beitel, G. A.; Laskov, A.; Oosterbeek, H.; Kuipers, E. W., *The Journal of Physical Chemistry*, 100 **1996** 12494-12502.
- [133] Fröhlich, G.; Kestel, U.; Łojewska, J.; Łojewski, T.; Meyer, G.; Voß, M.; Borgmann, D.; Dziembaj, R.; Wedler, G., *Applied Catalysis A: General*, 134 **1996** 1-19.
- [134] Beitel, G. A.; de Groot, C. P. M.; Oosterbeek, H.; Wilson, J. H., *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 **1997** 4035-4043.
- [135] Lahtinen, J.; Somorjai, G. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 130 **1998** 255-260.
- [136] Krishnamoorthy, S.; Tu, M.; Ojeda, M. P.; Pinna, D.; Iglesia, E., *Journal of Catalysis*, 211 **2002** 422-433.
- [137] Fredriksen, G. R.; Blekkan, E. A.; Schanke, D.; Holmen, A., *Chemical Engineering & Technology*, 18 **1995** 125-131.
- [138] Fredriksen, G. R.; Blekkan, E. A.; Schanke, D.; Holmen, A., *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97 **1993** 308-312.
- [139] Prieto, G.; Martínez, A.; Concepción, P.; Moreno-Tost, R., *Journal of Catalysis*, 266 **2009** 129-144.
- [140] Paredes-Nunez, A.; Lorito, D.; Guilhaume, N.; Mirodatos, C.; Schuurman, Y.; Meunier, F. C., *Catalysis Today*, 242, Part A **2015** 178-183.
- [141] Kollár, M.; De Stefanis, A.; Solt, H. E.; Mihályi, M. R.; Valyon, J.; Tomlinson, A. A. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333 **2010** 37-45.
- [142] Kwak, G.; Woo, M. H.; Kang, S. C.; Park, H.-G.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W.; Ha, K.-S., *Journal of Catalysis*, 307 **2013** 27-36.
- [143] Couble, J.; Bianchi, D., *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 **2013** 14544-14557.
- [144] Kruse, N.; Schweicher, J.; Bundhoo, A.; Frennet, A.; Visart de Bocarmé, T., *Topics in Catalysis*, 48 **2008** 145-152.

- [145] Schweicher, J.; Bundhoo, A.; Kruse, N., *Journal of the American Chemical Society*, 134 **2012** 16135-16138.
- [146] den Breejen, J. P.; Radstake, P. B.; Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Frøseth, V.; Holmen, A.; Jong, K. P. d., *Journal of the American Chemical Society*, 131 **2009** 7197-7203.
- [147] den Breejen, J.; Frey, A.; Yang, J.; Holmen, A.; Schooneveld, M.; Groot, F. F.; Stephan, O.; Bitter, J.; Jong, K., *Topics in Catalysis*, 54 **2011** 768-777.
- [148] Yang, J.; Qi, Y.; Zhu, J.; Zhu, Y.-A.; Chen, D.; Holmen, A., *Journal of Catalysis*, 308 **2013** 37-49.
- [149] Qi, Y.; Yang, J.; Chen, D.; Holmen, A., *Catalysis Letters*, 145 **2015** 145-161.
- [150] Karaca, H.; Safonova, O. V.; Chambrey, S.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Khodakov, A. Y., *Journal of Catalysis*, 277 **2011** 14-26.
- [151] Scalbert, J.; Legens, C.; Clemençon, I.; Taleb, A. L.; Sorbier, L.; Diehl, F., *Chemical Communications*, 50 **2014** 7866-7869.
- [152] Rønning, M.; Tsakoumis, N. E.; Voronov, A.; Johnsen, R. E.; Norby, P.; van Beek, W.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A., *Catalysis Today*, 155 **2010** 289-295.
- [153] Braconnier, L.; Landrison, E.; Cléménçon, I.; Legens, C.; Diehl, F.; Schuurman, Y., *Catalysis Today*, 215 **2013** 18-23.
- [154] Claeys, M.; Dry, M. E.; van Steen, E.; du Plessis, E.; van Berge, P. J.; Saib, A. M.; Moodley, D. J., *Journal of Catalysis*, 318 **2014** 193-202.
- [155] Cats, K. H.; Gonzalez-Jimenez, I. D.; Liu, Y.; Nelson, J.; van Campen, D.; Meirer, F.; van der Eerden, A. M. J.; de Groot, F. M. F.; Andrews, J. C.; Weckhuysen, B. M., *Chemical Communications*, 49 **2013** 4622-4624.
- [156] Melaet, G.; Ralston, W. T.; Li, C.-S.; Alayoglu, S.; An, K.; Musselwhite, N.; Kalkan, B.; Somorjai, G. A., *Journal of the American Chemical Society*, 136 **2014** 2260-2263.
- [157] Ernst, B.; Bensaddik, A.; Hilaire, L.; Chaumette, P.; Kiennemann, A., *Catalysis Today*, 39 **1998** 329-341.
- [158] Huffman, G. P.; Shah, N.; Zhao, J. M.; Huggins, F. E.; Hoost, T. E.; Halvorsen, S.; Goodwin, J. G., *Journal of Catalysis*, 151 **1995** 17-25.
- [159] Rochet, A.; Moizan, V.; Pichon, C.; Diehl, F.; Berliet, A.; Briois, V., *Catalysis Today*, 171 **2011** 186-191.
- [160] Tuxen, A.; Carencio, S.; Chintapalli, M.; Chuang, C.-H.; Escudero, C.; Pach, E.; Jiang, P.; Borondics, F.; Beberwyck, B.; Alivisatos, A. P.; Thornton, G.; Pong, W.-F.; Guo, J.; Perez, R.; Besenbacher, F.; Salmeron, M., *Journal of the American Chemical Society*, 135 **2013** 2273-2278.
- [161] Fischer, N.; Clapham, B.; Feltes, T.; van Steen, E.; Claeys, M., *Angewandte Chemie International Edition*, 53 **2014** 1342-1345.
- [162] Claeys, M.; Dry, M. E.; van Steen, E.; van Berge, P. J.; Booyens, S.; Crous, R.; van Helden, P.; Labuschagne, J.; Moodley, D. J.; Saib, A. M., *ACS Catalysis*, 5 **2015** 841-852.
- [163] Rasmussen, P. B.; Hendriksen, B. L. M.; Zeijlemaker, H.; Ficke, H. G.; Frenken, J. W. M., *Review of Scientific Instruments*, 69 **1998** 3879-3884.
- [164] Herbschleb, C. T.; van der Tuijn, P. C.; Roobol, S. B.; Navarro, V.; Bakker, J. W.; Liu, Q.; Stoltz, D.; Cañas-Ventura, M. E.; Verdoes, G.; van Spronsen, M. A.; Bergman, M.; Crama, L.; Taminiau, I.; Ofitserov, A.; van Baarle, G. J. C.; Frenken, J. W. M., *Review of Scientific Instruments*, 85 **2014** 083703.
- [165] Karaca, H.; Hong, J.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Hortmann, K.; Safonova, O. V.; Khodakov, A. Y., *Chemical Communications*, 46 **2010** 788-790.

- [166] Gnanamani, M. K.; Jacobs, G.; Shafer, W. D.; Davis, B. H., *Catalysis Today*, 215 **2013** 13-17.
- [167] Oosterbeek, H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 **2007** 3570-3576.
- [168] Corral Valero, M.; Raybaud, P., *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 **2014** 22479-22490.
- [169] Zhang, X.-Q.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M., *ACS Catalysis*, **2014** 596-601.
- [170] Sautet, P.; Cinquini, F., *ChemCatChem*, 2 **2010** 636-639.
- [171] Schulz, H., *Catalysis Today*, 228 **2014** 113-122.
- [172] Schulz, H.; Nie, Z.; Ousmanov, F., *Catalysis Today*, 71 **2002** 351-360.
- [173] Iglesia, E., *Applied Catalysis A: General*, 161 **1997** 59-78.
- [174] Palmer, R. L.; Vroom, D. A., *Journal of Catalysis*, 50 **1977** 244-251.
- [175] Lahtinen, J.; Anraku, T.; Somorjai, G. A., *Journal of Catalysis*, 142 **1993** 206-225.
- [176] Ribeiro, F. H.; Schach Von Wittenau, A. E.; Bartholomew, C. H.; Somorjai, G. A., *Catalysis Reviews*, 39 **1997** 49-76.
- [177] Yan, Z.; Wang, Z.; Bukur, D. B.; Goodman, D. W., *Journal of Catalysis*, 268 **2009** 196-200.
- [178] Lauritsen, J. V.; Vang, R. T.; Besenbacher, F., *Catalysis Today*, 111 **2006** 34-43.
- [179] Tison, Y.; Nielsen, K.; Bech, L.; Holse, C.; Mowbray, D. J.; Vallejo, F. C.; Andersen, K.; Mortensen, J. J.; Jacobsen, K. W.; Nielsen, J. H., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**.
- [180] Nuding, M.; Ellner, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 252 **1997** 184-191.
- [181] Schastlivtsev, V. M.; Khlebnikova, Y. V.; Tabatchikova, T. I.; Rodionov, D. P.; Sazonova, V. A., *Doklady Physics*, 54 **2009** 21-24.
- [182] Lee, B. W.; Alsenz, R.; Ignatiev, A.; van Hove, M. A., *Physical Review B*, 17 **1978** 1510-1520.
- [183] Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B., *Journal of Crystal Growth*, 311 **2009** 3731-3736.
- [184] Gritsch, T., "Titel unbekannt", Dissertation, Freie Universität Berlin **1990**.
- [185] Dänhardt, S., "Graphenwachstum auf Ru(0001)-in-situ STM-Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2012**.
- [186] Zeller, P., "Untersuchungen an Graphen auf Ir(111)-Metallfilmen", Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München **2009**.
- [187] Besocke, K., *Surface Science*, 181 **1987** 145-153.
- [188] Frohn, J.; Wolf, J. F.; Besocke, K.; Teske, M., *Review of Scientific Instruments*, 60 **1989** 1200-1201.
- [189] Zambelli, T., "Dissoziationsvorgänge, Diffusion und Phasenbildung bei der Adsorption an Oberflächen: Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop.", Dissertation, Freie Universität Berlin **1996**.
- [190] Yu, Z. Q.; Wang, C. M.; Du, Y.; Thevuthasan, S.; Lyubinetsky, I., *Ultramicroscopy*, 108 **2008** 873-877.
- [191] Calleja, F.; Arnau, A.; Hinarejos, J. J.; Vázquez de Parga, A. L.; Hofer, W. A.; Echenique, P. M.; Miranda, R., *Physical Review Letters*, 92 **2004** 206101.
- [192] Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J., *Physical Review B*, 76 **2007** 075429.
- [193] Wiechers, J., "Entwicklung eines Rastertunnelmikroskops für elektrochemische Anwendungen und "in-situ" Untersuchungen zur Struktur einer Gold Elektroden - Oberfläche", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München **1988**.

- [194] Wintterlin, J., "*Struktur und Reaktivität einer Oberfläche - Eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop am System Al(111)/Sauerstoff*", Dissertation, Freie Universität Berlin **1988**.
- [195] Rößler, M.; Geng, P.; Wintterlin, J., *Review of Scientific Instruments*, 76 **2005** 023705.
- [196] Böcklein, S., "*Untersuchungen zur katalytischen Ethylenepoxidierung über Silber*", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2013**.
- [197] Friebe, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K., *Surface Science*, 600 **2006** 2800-2809.
- [198] Böcklein, S.; Günther, S.; Reichelt, R.; Wyrwich, R.; Joas, M.; Hettstedt, C.; Ehrensperger, M.; Sicklinger, J.; Wintterlin, J., *Journal of Catalysis*, 299 **2013** 129-136.
- [199] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Applied Physics Letters*, 40 **1982** 178-180.
- [200] Wiesendanger, R., "*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy Methods and Applications*", Cambridge University Press, Cambridge **1994**.
- [201] Henzler, M.; Göpel, W., "*Oberflächenphysik des Festkörpers*", B. G. Teubner, Stuttgart **1991**.
- [202] Tersoff, J.; Hamann, D. R., *Physical Review B*, 31 **1985** 805-813.
- [203] Varian, "*Instruction Manual. High Resolution Auger Electron Spectrometer System*".
- [204] Christmann, K., "*Introduction to Surface Physical Chemistry*", Steinkopf, Darmstadt **1991**.
- [205] Briggs, D.; Seah, M. P., "*Practical surface analysis: by auger and x-ray photo-electron spectroscopy*", Wiley, New York **1983**.
- [206] Bishop, H. E.; Rivière, J. C., *Surface Science*, 17 **1969** 462-465.
- [207] Lahiri, J.; Miller, T.; Adamska, L.; Oleynik, I. I.; Batzill, M., *Nano Letters*, 11 **2010** 518-522.
- [208] Craig, S.; Harding, G. L.; Payling, R., *Surface Science*, 124 **1983** 591-601.
- [209] Davis, L. E.; MacDonald, N. C.; Palmberg, P. W.; Riach, G. E.; Weber, R. E., "*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*", 2 Ed., Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie **1976**.
- [210] Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R., *Surface and Interface Analysis*, 21 **1994** 165-176.
- [211] Gries, W. H., *Surface and Interface Analysis*, 24 **1996** 38-50.
- [212] Krawczyk, M.; Zommer, L.; Lesiak, B.; Jablonski, A., *Surface and Interface Analysis*, 25 **1997** 356-365.
- [213] Reichelt, R., "*Untersuchungen von Sauerstoffphasen auf der Silberoberfläche zum Verständnis der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung*", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2010**.
- [214] Ertl, G.; Küppers, J., "*Low Energy Electrons and Surface Chemistry*", 2 Ed., VCH Weinheim, **1985**.
- [215] Olefjord, I., "*Surface Characterization*", in: Book "*Surface Characterization*", Wiley-VCH, Weinheim **1997** 291-320.
- [216] Yeh, J. J.; Lindau, I., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32 **1985** 1-155.
- [217] Reilman, R. F.; Msezane, A.; Manson, S. T., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8 **1976** 389-394.
- [218] Ganiek, M., "*Untersuchungen zur nasschemischen Cäsiumpromotierung von Silberkatalysatoren für die Ethylenepoxidierung*", Bachelorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München **2012**.
- [219] Doniach, S.; Šunjić, M., *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3 **1970** 285.
- [220] Broglie, L. d., *Philosophical Magazine Series 6*, 47 **1924** 446-458.

- [221] Park, R. L.; Madden Jr, H. H., *Surface Science*, 11 **1968** 188-202.
- [222] Merz, L.; Ernst, K.-H., *Surface Science*, 604 **2010** 1049-1054.
- [223] Wood, E. A., *Journal of Applied Physics*, 35 **1964** 1306-1312.
- [224] PfeifferVacuumGmbH, "Massenspektrometer Katalog", Asslar **2005**.
- [225] Miller, P. E.; Denton, M. B., *Journal of Chemical Education*, 63 **1986** 617-622.
- [226] Gsell, M.; Jakob, P.; Menzel, D., *Science*, 280 **1998** 717-720.
- [227] Klink, C.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F.; Lægsgaard, E., *Surface Science*, 342 **1995** 250-260.
- [228] McCarroll, J. J.; Edmonds, T.; Pitkethly, R. C., *Nature*, 223 **1969** 1260-1262.
- [229] Nakamura, J.; Hirano, H.; Xie, M.; Matsuo, I.; Yamada, T.; Tanaka, K.-i., *Surface Science Letters*, 222 **1989** L809-L817.
- [230] Jacobson, P.; Stöger, B.; Garhofer, A.; Parkinson, G. S.; Schmid, M.; Caudillo, R.; Mittendorfer, F.; Redinger, J.; Diebold, U., *ACS Nano*, 6 **2012** 3564-3572.
- [231] Markovskii, L. Y.; Bezruk, E. T.; Berlova, G. E., *Inorganic Materials*, 7 **1971** 50-52.
- [232] Hayden, A. B.; Pervan, P.; Woodruff, D. P., *Surface Science*, 306 **1994** 99-113.
- [233] Dibeler, V. H.; Rosenstock, H. M., *The Journal of Chemical Physics*, 39 **1963** 3106-3111.
- [234] Habermehl-Ćwirzeń, K., "An Insight: Studies of Atomic and Molecular Adsorption on Co(0001)", Dissertation, Helsinki University of Technology **2006**.
- [235] Ma, S. H.; Jiao, Z. Y.; Wang, T. X.; Dai, X. Q., *Surface Science*, 619 **2014** 90-97.
- [236] Brundle, C. R.; Chuang, T. J.; Rice, D. W., *Surface Science*, 60 **1976** 286-300.
- [237] Moyes, R. B.; Roberts, M. W., *Journal of Catalysis*, 49 **1977** 216-224.
- [238] Locmelis, S.; Binnewies, M., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 625 **1999** 1573-1577.
- [239] Getzlaff, M.; Bansmann, J.; Schönhense, G., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 77 **1996** 197-207.
- [240] Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C., *Applied Surface Science*, 257 **2011** 2717-2730.
- [241] Wesner, D. A.; Linden, G.; Bonzel, H. P., *Applied Surface Science*, 26 **1986** 335-356.
- [242] Sexton, B. A.; Hughes, A. E.; Turney, T. W., *Journal of Catalysis*, 97 **1986** 390-406.
- [243] Chuang, T. J.; Brundle, C. R.; Rice, D. W., *Surface Science*, 59 **1976** 413-429.
- [244] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., "Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota **1992**.
- [245] Kim, Y.-K.; Hwang, W.; Weinberger, N. M.; Ali, M. A.; Rudd, M. E., *The Journal of Chemical Physics*, 106 **1997** 1026-1033.
- [246] Hwang, W.; Kim, Y. K.; Rudd, M. E., *The Journal of Chemical Physics*, 104 **1996** 2956-2966.
- [247] Battistoni, C.; Gastaldi, L.; Mattogno, G.; Simeone, M. G.; Viticoli, S., *Solid State Communications*, 61 **1987** 43-46.
- [248] Böller, B., "Dissoziation von Kohlenmonoxid auf der Cobalt(0001)-Oberfläche - eine in situ-Studie mit dem Rastertunnelmikroskop", Masterarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München **2014**.
- [249] Inderwildi, O. R.; Jenkins, S. J., *Chemical Society Reviews*, 37 **2008** 2274-2309.
- [250] Liu, B. X.; Wang, J.; Fang, Z. Z., *Journal of Applied Physics*, 69 **1991** 7342-7344.
- [251] Ciobîca, I. M.; van Santen, R. A.; van Berge, P. J.; van de Loosdrecht, J., *Surface Science*, 602 **2008** 17-27.
- [252] Kazi, H.; Cao, Y.; Tanabe, I.; Driver, M. S.; Dowben, P. A.; Kelber, J. A., *Materials Research Express*, 1 **2014** 035601.

- [253] Shincho, E.; Egawa, C.; Naito, S.; Tamaru, K., *Surface Science*, 149 **1985** 1-16.
- [254] Yamada, T.; Iwasawa, Y.; Tamaru, K., *Surface Science*, 223 **1989** 527-550.
- [255] Liu, J.-X.; Su, H.-Y.; Li, W.-X., *Catalysis Today*, 215 **2013** 36-42.
- [256] Thomas, J. M.; Thomas, W. J., "*Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*", VCH, Weinheim **1997**.
- [257] Agnelli, M.; Kolb, M.; Mirodatos, C., *Journal of Catalysis*, 148 **1994** 9-21.
- [258] Yang, J.; Tveten, E. Z.; Chen, D.; Holmen, A., *Langmuir*, 26 **2010** 16558-16567.
- [259] Yang, J.; Ma, W.; Chen, D.; Holmen, A.; Davis, B. H., *Applied Catalysis A: General*, 470 **2014** 250-260.
- [260] Pan, Z.; Parvari, M.; Bukur, D. B., *Applied Catalysis A: General*, 480 **2014** 79-85.
- [261] Johansson, M.; Lytken, O.; Chorkendorff, I., *Surface Science*, 602 **2008** 1863-1870.
- [262] Atkins, P. W., "*Physikalische Chemie*", Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [263] Zhong, D.; Franke, J.-H.; Podiyanachari, S. K.; Blömker, T.; Zhang, H.; Kehr, G.; Erker, G.; Fuchs, H.; Chi, L., *Science*, 334 **2011** 213-216.
- [264] Joos, L.; Pilot, I. A. W.; Cottenier, S.; Hensen, E. J. M.; Waroquier, M.; van Speybroeck, V.; van Santen, R. A., *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 **2014** 5317-5327.
- [265] Gottstein, G., "*Physikalische Grundlagen der Materialkunde*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**.
- [266] Hosford, W. F., "*Materials Science*", Cambridge University Press, **2006**.

DANKSAGUNG

Zuallererst gilt mein Dank **PROF. DR. JOOST WINTERLIN** für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Die interessante Thematik, die experimentellen Möglichkeiten – ohne Frage ist die Rastertunnelmikroskopie das großartigste Experiment aller Zeiten – und die stets gleichsam angenehme und wissensdurstige Atmosphäre im Arbeitskreis boten den Treibstoff für diese Arbeit. Ich danke für Anleitung und Hilfestellung, für fruchtbare Diskussionen und für unzählige gemeinsame Stunden in Widmung von Wartung und Reparatur der oft doch sehr eigensinnigen UHV-Apparaturen.

Ich danke **PROF. DR. SEBASTIAN GÜNTHER** aus dessen lexikalem Wissensfundus sich die Antworten auf vielerlei kleinere und größere Probleme, die bei der Durchführung dieser Arbeit auftraten, speisten. Ich danke für anregende Diskussionen über UHV-Technik und experimentelle Feinheiten, über Graphen und die Ethylenepoxidierung und für die Möglichkeit des wechselseitigen Austauschs diverser Kalauer, deren Lustigkeit in aller Regel nur einem sehr begrenztem Publikum zugänglich war. Und natürlich danke ich besonders für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation.

Auch möchte ich **PROF. DR. WOLFGANG MORITZ** danken, für die langjährige Unterstützung bei der scheinbar unendlichen Jagd nach der $(7 \times \sqrt{3})_{\text{rect}}$ -Struktur. Einer Suche, die sich möglicherweise nun tatsächlich ihrem Ende nähert...

Weiterer Dank gilt den Veteranen des Arbeitskreises:

DR. SEBASTIAN DÄNHARDT für die Einführung in die wundersame Welt des Ultrahochvakuums während der gemeinsamen Arbeit am Graphenwachstum auf Ruthenium und für die allgemeine Unterstützung in der ersten Phase meiner Promotion.

DR. SEBASTIAN BÖCKLEIN für die Einführung am HPSTM und für mannigfaltige Diskussionen über Fachliches sowie natürlich über Fußball, Fußball, Fußball (Anmerkung: FC BAYERN wäre die richtige Antwort gewesen).

Ich danke zudem allen aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises:

PATRICK ZELLER, dem Promotionsmethusalem (eigentlich sollte dieser längst oben bei den Veteranen stehen), vor allem für die Mediatorarbeit bei der Beilegung diverser Streitigkeiten mit *Igor*, für die Übernahme eines Großteils der Wartungsarbeiten an der XPS-Apparatur und für die Hilfe bei verschiedenen Reparaturen und schließlich für die stete Stiftung heiterer Verwirrung aufgrund allerlei hanebüchener Sprachschöpfungen.

REGINA WYRWICH für die Bemühungen um das leibliche und seelische Wohl ihrer Mitstreiter und in diesem Zusammenhang für etwa siebentausend Gummibärchen und dreißig Kilo Schokolade. Außerdem für die Übernahme des LEED-I/V-Projekts, dass nun endlich auf einem richtigen Wege scheint. (Natürlich danke ich auch unserem Arbeitskreismaskottchen **JAKOB WYRWICH** für aufopfernde Anstrengungen auf dem Gebiet der Aufrechterhaltung einer möglichst dynamischen Bürobeleuchtung während seiner, glücklicherweise zahlreichen, Besuche.)

ANN-KATHRIN HENß für die Erkenntnis, dass es auch Frauen mit Bauarbeiterhumor gibt, für mahnende Worte, es sei doch auch einmal ein Bier zu trinken, und für den mittäglichen Espresso, ohne den ich wohl des Öfteren von meinem Bürostuhl gekippt wäre.

BERNHARD BÖLLER, dem wo die Korrektur seiner Masterarbeit mich quasi fast um den Verstand gebracht haben täte, für die Inventarisierung diverser elterlicher Haushaltsutensilien zur Vertiefung der arbeitskreisinternen Selbstversorgungsmöglichkeiten, für die Weiterführung meines Projekts und für das urbayrische im Arbeitskreis.

JÜRGEN KRAUS, der Leihgabe aus dem Arbeitskreis **PROF. DR. SEBASTIAN GÜNTHER** an der Technischen Universität München, vor allem für die Bereitstellung elektrisierender Fachkenntnisse auf dem Gebiet der E-Technik.

Unserem EDVler **MICHAEL MAAB** für das Hüten aller wichtigen Daten und unserer Sekretärin **RITA RÖMLING-ENGL** für die bürokratische Rückendeckung, ohne die wir diesen Papierkrieg längst verloren hätten.

Ich danke außerdem:

Meinen Praktikanten **ARNE LÜNSER**, **JULIANE STAHL** und **KAI NERKELUN** für die Unterstützung bei meiner Arbeit.

MICHAEL WEINL aus der Arbeitsgruppe von **DR. MATTHIAS SCHRECK** an der Universität Augsburg für die Herstellung einkristalliner Cobaltfilme und die Durchführung röntgendiffraktometrischer und elektronenmikroskopischer Messungen.

TINA REUTHER und **DR. STEFFEN SCHMIDT** aus dem Arbeitskreis **PROF. DR. THOMAS BEIN** für die Durchführung von BET-Messungen und Rasterelektronenmikroskopie.

Allen Mitarbeitern der elektronischen und der feinmechanischen Werkstätten für eine Vielzahl an Reparaturen und Auftragsanfertigungen – Stichwort ASAP.

Allen Studentinnen und Studenten, die ich in diversen Übungen und Saalpraktika betreuen durfte, für das tolle Gefühl Jemandem Etwas beigebracht zu haben.

*Danke meiner Familie und meinen Freunden
für Alles darüber hinaus.*